STATE UNIVERSITY OF IOWA LIBRARY

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND UND A. WINDAUS

1/10/3-79

BAND 473.

MIT 16 FIGUREN IM TEXT UND TAFEL I.

1929

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

Printed in Germany

Digitized by Google

STATE UNIVERSITY
OF IOWA
LIBRARY

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1929.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

540.5
L71
V.473-475

Inhalt des 473. Bandes.

Seite

K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner und O. Schäfer, Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen. I. Reaktionen zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkalimetallalkylen. Mit 2 Figuren im Text 1

K. Ziegler, H. Colonius und O. Schäfer, II. Zur Kenntnis der Schlenkschen Addition von Alkalimetallen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe 36

K. Ziegler und H. Kleiner, III. Polymerisationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß von Alkalimetallen und Alkalimetallalkylen. Mit 3 Figuren im Text 57

Heinrich Wieland und Otto Dragendorff, Die Konstitution der Lobelia-Alkaloide 83

Heinrich Wieland und Irmgard Drishaus, Synthesen der Lobelia-Alkaloide 102

Heinrich Wieland, Walter Koschara und Elisabeth Dane, Über einige Begleitbasen des Lobelins und über die gegenseitigen Beziehungen der Lobelia-Alkaloide 118

G. Scheuing und L. Winterhalder, Eine Synthese der Lobelia-Alkaloide 126

Stefan Goldschmidt und Jos. Bader, Über Hydrazyle: α,α-Diaryl-β-benzoyl-hydrazyle. (12. Mitteilung über Aminooxydation). Mit 1 Figur im Text 137

K. Ziegler und Lisa Ewald, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs. VII. Die exakte Messung von Dissoziationsgleichgewichten. Bestimmung der Dissoziationswärme des Hexaphenyl-äthans. Mit 7 Figuren im Text 163

K. Ziegler und F. Ditzel, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs. VIII. Das Molekularvolum des Hexaphenyl-äthans und einiger seiner Analogen 194

Hans Fischer und Anton Schormüller, Synthese dreier Pyrroporphyrine, eines Rhodoporphyrins, Pyrro-ätioporphyrins sowie Deuteroporphyrins. Mit 4 Figuren auf Tafel I . . . 211

Heinrich Rheinboldt, Otto König und Reinhard Otten, Organische Molekülverbindungen mit Koordinationszentren. II. Die Koordinationszahl der Fettsäure-alkylester in den Cholsäuren. Mit 1 Figur im Text 249

311110

Digitized by Google

Seite
Arthur Lüttringhaus und Heinrich Neresheimer, Zur Kenntnis des Benzanthrons. Mit 2 Figuren im Text . . . 259
Heinrich Wieland und Wilhelm Franke, Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XVII. Über das Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeiten von molekularem Sauerstoff und Hydroperoxyd 289
Heinrich Wieland und Mitizo Asano, Zur Kenntnis der Sterine der Hefe 300

Alphabetisches Autorenregister.

Asano, M., siehe H. Wieland.
Bader, J., siehe S. Goldschmidt.
Colonius, H., siehe K. Ziegler.
Crössmann, F., s. K. Ziegler.
Dane, E., siehe H. Wieland.
Ditzel, F., siehe K. Ziegler.
Dragendorff, O., siehe H. Wieland.
Drishaus, I., siehe H. Wieland.
Ewald, L., siehe K. Ziegler.
Fischer, H., und A. Schormüller 211.
Franke, W., siehe H. Wieland.
Goldschmidt, S., u. J. Bader 137.
Kleiner, H., siehe K. Ziegler.
König, O., siehe H. Rheinboldt.
Koschara, W., s. H. Wieland.
Lüttringhaus, A., und H. Neresheimer 259.
Neresheimer, H., siehe A. Lüttringhaus.
Otten, R., siehe H. Rheinboldt.
Rheinboldt, H., O. König und R. Otten 249.
Schäfer, O., siehe K. Ziegler.
Scheuing, G., und L. Winterhalder 126.
Schormüller, A., siehe H. Fischer.
Wieland, H., und M. Asano 300.
Wieland, H., und O. Dragendorff 83.
Wieland, H., und I. Drishaus 102.
Wieland, H., und W. Franke 289.
Wieland, H., W. Koschara und E. Dane 118.
Winterhalder, L., siehe G. Scheuing.
Ziegler, K., H. Colonius und O. Schäfer 36.
Ziegler K., F. Crössmann, H. Kleiner und O. Schäfer 1.
Ziegler, K., und F. Ditzel 194.
Ziegler, K., und L. Ewald 163.
Ziegler, K., und H. Kleiner 57.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

473. Band

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 8. Mai 1929.)

Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen. I. Reaktionen zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkalimetall-alkylen;

von *K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner* und *O. Schäfer.*

Mit 2 Figuren im Text.

Vor etwa einem Jahr hat der eine von uns zusammen mit K. Bähr[1]) eine neue Reaktion der *alkali-organischen* Verbindungen beschrieben: *Alkalimetallalkyle* vermögen sich an gewisse *ungesättigte Kohlenwasserstoffe* anzulagern, ähnlich wie Grignardsche *Magnesium-halogenalkyle* sich mit *Carbonyl*-verbindungen zusammenlegen. Es wurde damals die Addition von *Phenyl-isopropyl-kalium* an *Stilben*, as-*Diphenyl-äthylen*, *Anthracen*, *Styrol* und *2,3-Dimethyl-butadien* durchgeführt und eine weitere Bearbeitung dieser Anlagerungsreaktion in Aussicht gestellt.

Im Verfolg dieses Programms haben wir jetzt in größerem Umfange die Reaktionsmöglichkeiten zwischen *ungesättigten Kohlenwasserstoffen* und *Alkalialkylen* studiert und berichten darüber im folgenden.

[1]) B. 61, 253 (1928).

Digitized by Google

Allgemeiner Überblick.

Die früher gegebene Grundregel, daß zum Eintritt der Reaktion in der Kohlenwasserstoffkomponente entweder *konjugierte*, oder mit einem *Benzolkern direkt verknüpfte Doppelbindungen*, oder schließlich *entartete aromatische Systeme* (*Anthracen!*) vorhanden sein müßten, bestätigte sich weiterhin. Es ist uns bisher kein Fall einer derartigen Addition eines einfachen Äthylenderivats bekannt geworden. Ebenso bestätigte sich aber auch die gleichfalls früher schon betonte Tatsache, daß die Reaktion keinesfalls mit Notwendigkeit zwischen jedem ungesättigten Kohlenwasserstoff der angedeuteten Konstitution und jeder *alkali-organischen* Verbindung eintreten muß. In dieser Hinsicht unterscheidet sich die neue Reaktion der *Alkalimetallalkyle* charakteristisch von den Additionsreaktionen der *Magnesium*-verbindungen mit *Carbonyl*-gruppen, die bis auf verschwindend wenige Ausnahmen generell durchführbar sind.

Der Reaktionsfähigkeit der *Alkali*-verbindungen haftet vielmehr etwas Launisches an, so daß wir Regeln, die unser gesamtes Versuchsmaterial umfaßten, noch nicht aufstellen können. Es haben sich bisher lediglich *Teil*gesetzmäßigkeiten enthüllt, die jedoch bereits recht interessante Einblicke in feinere Unterschiede der Reaktionsfähigkeit sowohl der verschiedenen *Alkalimetallalkyle*, als auch der ungesättigten Kohlenwasserstoffe eröffnen.

Man kennt seit den denkwürdigen Untersuchungen von Schlenk alkali-organische Verbindungen von drei verschiedenen Typen:

I. Farblose, in organischen Lösungsmitteln unlösliche, einfache *Natrium-* und *Kalium-alkyle* und *Aryle* ($K-C_2H_5$, $Na-C_6H_5$ usw.), in Verbindung mit *Zinkalkylen*[1]) Elektrolyte und vermutlich auch im festen Zustand *heteropolar* gebaut.

II. Mehr oder weniger intensiv gefärbte, in vielen organischen Lösungsmitteln, vor allem Äther, oft gut lösliche und in diesen Lösungen den elektrischen Strom leitende Substanzen. Hierher gehören die Verbindungen der

[1]) Z. a. Ch. **141**, 161 (1924).

Digitized by Google

Alkalimetalle, auch des *Lithiums*, mit solchen Resten, die in direkter Verknüpfung mit dem das Metall tragenden Kohlenstoffatom Doppelbindungen oder Benzolkerne tragen (z. B. $Na.CH_2.C_6H_5$, $K.C(CH_3)_2C_6H_5$, $C_6H_5.CH(Li).CH(Li)C_6H_5$ und viele andere). Substanzen dieser Art sind durch die von Schlenk gefundene Alkalimetall-Addition an Doppelbindungen und freie Radikale, sowie durch die von dem einen von uns zusammen mit Thielmann[1]) und Schnell[2]) gefundene Spaltung gewisser Äther durch Alkalimetalle, besonders leicht zugänglich.

III. Farblose, in organischen Lösungsmitteln meist gut lösliche, z. T. unzersetzt destillierbare oder sublimierbare einfache *Lithium-alkyle*, deren physikalische Eigenschaften gewisse Analogien mit den *Alkyl*verbindungen einzelner Elemente der 2. Gruppe des periodischen Systems, den *Zink-* und *Cadmium*[3])-alkylen, zeigen. Sie sind *Nichtelektrolyte* und leiten auch in Verbindung mit *Zink-alkylen* nur schlecht.

Diesen 3 Typen kommt eine merklich differenzierte chemische Reaktionsfähigkeit zu: so werden die Vertreter des Typs I besonders leicht durch *Äther* zersetzt, auf sie scheint auch die Reaktion mit *Kohlenoxyd* beschränkt zu sein. Der Typ II ist bis auf verschwindende Ausnahmen gegen Äther beständig. Er reagiert momentan mit *aliphatischen Halogenverbindungen*. Typ III wird durch Äther sehr langsam zersetzt und reagiert auch sehr träge mit *Halogenalkylen*, wovon weiter unten noch ausführlich die Rede sein wird.

Hinsichtlich der Addition an Doppelbindungen zeigen diese Substanzen folgendes Bild:

Die Additionsreaktionen der relativ schwer zugänglichen Vertreter der Gruppe I wurden bisher noch nicht direkt studiert. Aus Tatsachen, über die in der folgenden Arbeit berichtet werden wird, kann man jedoch darauf schließen, daß diese Substanzen mit passenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen leicht Additionsreaktionen eingehen.

---

[1]) B. 56, 1740 (1923).
[2]) A. 437, 227 (1924).
[3]) B. 50, 1813 (1917).

Digitized by Google

Dasselbe ergibt sich daraus, daß die einfachen *Kalium-* und *Natrium-alkyle Butadien*-kohlenwasserstoffe zu polymerisieren vermögen, denn diese Wirkung der *Alkali-alkyle* hängt eng mit ihrer Fähigkeit zur Addition zusammen, wie es der eine von uns zusammen mit K. Bähr in der eingangs zitierten Arbeit angedeutet hat, und wie es weiter in der zweitfolgenden Arbeit genauer bewiesen werden wird.

Die Additionsfähigkeit der Substanzen der zweiten Gruppe wird in erster Linie bestimmt durch die Anzahl der mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbundenen Phenyle und Doppelbindungen. Glatte Additionen haben wir bisher lediglich mit solchen Substanzen herbeiführen können, die nur *ein* Aryl in Nachbarschaft des Alkalimetalls enthalten. Auch die bisher kaum untersuchten Substanzen mit einer Doppelbindung in Nachbarschaft zum Alkalimetall dürften sich ähnlich verhalten.

Alkalimetallverbindungen, die, wie etwa *Diphenyl-äthyl-kalium* (II) und *Triphenylmethyl-natrium* (III)

I. $C_6H_5.\underset{\displaystyle K}{\underset{|}{C}}(CH_3)_2$ II. $(C_6H_5)_2\underset{\displaystyle K}{\underset{|}{C}}—CH_3$ III. $(C_6H_5)_3C—Na$

mehr als ein Phenyl in Verknüpfung mit dem das Metall tragenden Kohlenstoffatom enthalten, haben wir bisher noch nicht in glatter Reaktion mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu Additionsprodukten zusammenzulegen vermocht. Sie wirken beispielsweise auf symmetrische und asymmetrische *Diphenyl-äthylene nicht* ein. Hochaktive Kohlenwasserstoffe wie *Styrol* oder *Butadien-(1,3)* werden polymerisiert, wovon in der schon erwähnten übernächsten Arbeit die Rede sein wird.

Aber auch Verbindungen, in denen, wie im *Phenyl-isopropyl-kalium* (I) das *Alkalimetall* nur unter dem Einfluß *eines Phenyls* steht, sind nicht ohne Unterschied an Doppelbindungen anzulagern, vielmehr finden wir hier die Reaktionsfähigkeit in weitestem Umfange von der Art der Alkalimetallverbindung selbst und der Natur der zweiten Komponente abhängig. Gerade hier stößt man auf besonders

Digitized by Google

entwickelte „*Launen*“[1]) der Additionsreaktion, die wir bisher noch nicht näher haben ergründen können.

Die einfachen *Lithium*-alkyle schließen sich in ihrer Reaktionsfähigkeit qualitativ den eben besprochenen Substanzen an. Lediglich im Hinblick auf die Reaktions*geschwindigkeit* finden wir charakteristische Unterschiede. Sie reagieren im allgemeinen wesentlich träger. Es hängt dies offenbar mit der auch aus den oben schon angeführten Tatsachen zu folgernden Reaktionsträgheit der Verbindungen des *Lithiums* (Typ III) im Vergleich zu denen der übrigen Alkalimetalle zusammen.

Einwirkung verschiedener ungesättigter Kohlenwasserstoffe auf Phenyl-isopropyl-kalium.

Zur Feststellung der konstitutiven Einflüsse, die über die schon genannte Grundbedingung hinaus den Eintritt der Addition auf der Seite der *Kohlenwasserstoffkomponente* regeln, haben wir uns als alkali-organischer Verbindung besonders des *Phenyl-isopropyl-kaliums* (I) bedient. Es geschah dies lediglich aus Erwägungen praktischer Art heraus. Die Substanz ist durch Spaltung des entsprechenden Äthers mit Kalium besonders leicht zugänglich und von allen von uns geprüften Substanzen ihres Typs am wenigsten launenhaft. Die Substanz, mit der die erste derartige Addition aufgefunden wurde, hatte sich ja schon in der ersten Arbeit von Ziegler und Bähr bestens bewährt.

Bei diesen systematischen Versuchen fanden wir sehr bald, daß die Addition nur *eine* Möglichkeit der zwischen *ungesättigten Kohlenwasserstoffen* und *Alkalimetall-alkylen* zu beobachtenden Reaktionen ist. Sieht man von der früher am Beispiel des *Phenanthrens*[2]) gefundenen, im übrigen von uns selten beobachteten Reaktionsmöglichkeit ab, so tritt an Stelle der Addition in vielen Fällen eine von Schorigin[3]) entdeckte, im folgenden Schoriginreaktion oder *Substitutions-*

[1]) Das experimentelle Material zum Beleg gerade *dieser Erscheinung* wird in größerem Umfange erst in späteren Arbeiten veröffentlicht werden.

[2]) Ziegler u. Bähr, a. a. O. S. 256. [3]) B. 41, 2723 (1908).

Digitized by Google

reaktion genannte, Umsetzung ein. Sie verläuft nach dem Schema

$$R.K + R'.H = R.H + R'.K.$$

Die Reaktion, die in neuerer Zeit von St. Goldschmidt[1]) mit viel Erfolg zur Erklärung des sehr verwickelten Verlaufs der Einwirkung von Alkalimetallen auf manche komplizierten aromatischen Halogenverbindungen herangezogen worden ist, ist in jüngster Zeit von Schlenk und Bergmann zur Einführung besonders von *Lithium* in Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von *Lithium-alkylen* benutzt worden. So konnten diese Autoren beispielsweise *Fluorenlithium*[2]) durch längeres Erwärmen von *Fluoren* mit *Lithiumäthyl* herstellen. Das *Phenyl-isopropyl-kalium* setzt sich schon in der Kälte mit vielen Kohlenwasserstoffen in analoger Weise um, so daß es ein äußerst bequemes Mittel zur Einführung von *Kalium* in Kohlenwasserstoffe abgibt.

Nach diesen Vorbemerkungen geben wir im folgenden zunächst einen Überblick über den Teil unseres experimentellen Materials, der sich unter bestimmten Gesichtspunkten theoretisch deuten läßt. Eine Reihe weiterer, in größerem Zusammenhang noch bedeutungsloser Einzelbeobachtungen wird weiter unten beschrieben werden.

Aus dieser Zusammenstellung kann man eine Reihe wesentlicher Folgerungen ziehen. Betrachtung der Beispiele 1—5 lehrt, daß zwar Substitution des *Äthylens* durch mindestens ein *Phenyl* zum Eintritt der Addition erforderlich ist, daß aber ein drittes Phenyl als Substituent die Reaktion wieder verhindert. Es steht dies in Übereinstimmung mit der lange bekannten Tatsache, daß gewisse vielfach phenylierte Ketone, wie etwa $(C_6H_5)_2C:C.(C_6H_5)CO.C_6H_5$, mit Grignardschen Magnesiumverbindungen nicht zur Reaktion zu bringen sind. Man hat es hier offenbar mit einer Art „*sterischem*" Effekt zu tun. Durch Vergrößerung der Aktivität der Doppelbindung beim Übergang zum *Fulven-*

[1]) B. 59, 948 (1926).

[2]) A. 463, 192 (1928). — Auch *Benzylnatrium* und *Triphenylmethyl-natrium* sind für derartige Reaktionen in Anwendung gebracht worden.

Digitized by Google

Tabelle I.

Nr.	Kohlenwasserstoff	Art der Reaktion	Reaktionsprodukt
1.	$CH_2 : CH_2$	Keine Reaktion	—
2.[1])	$C_6H_5.CH : CH_2$	Addition	$C_6H_5.\underset{K}{CH}.CH_2.C(CH_3)_2C_6H_5$
3.[1])	$C_6H_5.CH : CH.C_6H_5$	„	$C_6H_5.\underset{K}{CH}.\underset{K}{CH}.C(CH_3)_2C_6H_5$
4.[1])	$(C_6H_5)_2C : CH_2$	„	$(C_6H_5)_2\underset{K}{C}.CH_2.C(CH_3)_2C_6H_5$
5.	$(C_6H_5)_2C : CH.C_6H_5$	Keine Reaktion	—
6.	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!C : CH.C_6H_5$	Addition	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!C.\underset{K}{CH}.C(CH_3)_2C_6H_5$
7.	$C_6H_5.CH : CH.CH_3$	„	$C_6H_5.\underset{K}{CH}.\underset{K}{CH}.C(CH_3)_2C_6H_5$
8.	$C_6H_5.C : CH_2$ $\quad CH_3$	„	$C_6H_5.\underset{K}{C}(CH_3).CH_2.C(CH_3)_2C_6H_5$
9.	$C_6H_5.CH : C(CH_3)_2$	Substitution	$C_6H_5.CH : C\!<\!\begin{matrix}CH_2K\\ CH_3\end{matrix}$
10.	$(C_6H_5)_2C{=}CH.CH_3$	„	$(C_6H_5)_2C : CH.CH_2K$
11.	$(C_6H_5)_2C : C(CH_3)_2$	„	$(C_6H_5)_2C : C\!<\!\begin{matrix}CH_2K\\ CH_3\end{matrix}$ + $(C_6H_5)_2C : C\!<\!\begin{matrix}CH_2K\\ CH_2K\end{matrix}$
12.	$(C_6H_5)_2C : CH.CH_2.CH_3$	„	$(C_6H_5)_2C : CH.CHK.CH_3$
13.	$(C_6H_5)_2C : CH.CH_2.C_6H_5$	„	$(C_6H_5)_2C : CH.CHK.C_6H_5$
14.	$\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\!>\!C : CH.C_6H_5$	„	$\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_2K\end{matrix}\!>\!C : CH.C_6H_5$
15.	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!C : CH.CH_3$	Addition	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!C.\underset{K}{CH}.(CH_3)_2C_6H_5$

[1]) Ziegler u. Bähr, a. a. O.

Digitized by Google

derivat *Benzal-fluoren* (Beispiel 6) kann der Reaktionswiderstand überwunden werden: die Addition tritt wieder ein.

Ähnlich dem dritten *Phenyl* im *Triphenyl-äthylen* wirken *Methyl* und andere *Alkylreste*, sofern sie als dritte Substituenten in das *Äthylen* eintreten (Beispiele 7—13, besonders 9—13). Es wirkt einigermaßen überraschend, daß die im allgemeinen für das chemische Verhalten organischer Körper für ziemlich bedeutungslos angesehene Substitution durch *Methyl* und *Alkyle* die Reaktionsfähigkeit der *phenylierten Äthylene* völlig umgestalten kann. Dies wird besonders augenfällig beim Vergleich der Beispiele 4 und 10. Das asymmetrische *Diphenyl-äthylen* (4) ist einer der für *Alkalimetall-verbindungen* additionsfähigsten Kohlenwasserstoffe, die wir bisher kennengelernt haben. Schon in seinem nächsten *Methyl*-homologen (Beispiel 10) ist die Additionsfähigkeit völlig verschwunden. Der Kohlenstoffwasserstoff wird unter der Einwirkung des *Phenyl-isopropyl-kaliums* lediglich in der *Methyl*gruppe substituiert. Diese Substitutionsreaktion findet überhaupt in allen den Fällen statt, in denen auf Grund von Substitution des Athylens durch Alkyle die Addition der Alkalimetall-verbindung ausbleibt (Beispiel 9—14).

Diese Beobachtung legt den Gedanken nahe, daß das Ausbleiben der Addition hier einfach darauf zurückzuführen sein könnte, daß die Geschwindigkeit der konkurrierenden Substitutionsreaktion größer wäre, als die der Addition. Es wäre denkbar, daß man es hier gar nicht mit einer *Hemmung* der *Addition,* sondern mit einer *Beschleunigung* der *Substitution* zu tun hätte.

Allein eine solche Annahme trifft sicher nicht den Kern der Sache. Alle Additionsreaktionen des *Phenyl-isopropyl-kaliums* verlaufen, sofern sie überhaupt eintreten, augenblicklich, was man an den stets scharfen Farbumschlägen erkennen kann. Die Substitutionsreaktionen dagegen brauchen in vielen Fällen merkliche Zeit. Z. B. ist die Reaktion Nr. 9 erst nach etwa 24, die Reaktion Nr. 10 nach etwa einer Stunde praktisch vollständig verlaufen. Wenn daher bei diesen Kohlenwasserstoffen Addi-

Digitized by Google

tion überhaupt neben der Substitution noch stattfindet, muß ihre Geschwindigkeit gegenüber der der nicht alkylierten *Phenyl*-substituierten *Äthylene* ganz erheblich, um viele Zehnerpotenzen, herabgemindert sein.

Zur Deutung dieser auffallenden Erscheinung könnte man auch hier wieder, wie im Falle des *Triphenyl-äthylens* (5), an den Einfluß von Faktoren *sterischer* Art denken. Auf die Analogie, die zwischen der Wirkung der *Phenylierung* des *Äthylens* und der *Methylierung* insofern bestand, als in beiden Fällen jeweils der dritte Substituent die Addition verhinderte, haben wir ja schon hingewiesen. Eine weitere Analogie scheint darin zu bestehen, daß die Wirkung auch der *Alkylierung* durch Vergrößerung der Aktivität der Doppelbindung (*Fluoren*derivat 15) ebenso wie die der *Phenylierung* wieder aufgehoben werden kann.

Trotzdem halten wir diese Parallele zwischen den Wirkungen der beiden verschiedenen Arten der Substitution für etwas Zufälliges. Die Hemmung der Addition durch ein *Phenyl* einerseits, ein *Alkyl* andererseits als dritten Substituenten, scheint aus verschiedenen Ursachen zu entspringen. Das erkennt man aus folgendem:

Das gegen *Alkali-alkyl* additionsträge *Triphenyl-äthylen* addiert noch mit der größten Leichtigkeit *freies Alkalimetall*[1]), ebenso wie die beiden *Diphenyl-äthylene* und das *Tetraphenyl-äthylen*. Die Hemmung erstreckt sich also nur auf die eine Reaktion. Bei den *alkyl-substituierten Styrolen* und *Phenyl-styrolen* ist dies anders. Hier erstreckt sich die Hemmung auch auf die Addition des *Alkali*-metalls selbst, worüber in der nächstfolgenden Arbeit noch die Rede sein wird. In den alkylierten *Styrolen* finden wir dementsprechend den Zustand der Doppelbindung ganz wesentlich verändert. Sie ist erheblich reaktionsträger geworden. Beim *Triphenyl-äthylen* dagegen haben wir es vermutlich mit einer abschirmenden Wirkung der *Phenyle* gegenüber dem umfangreichen *Phenyl-isopropyl*rest zu tun. Die beiden scheinbar gleichen Effekte wären damit verschieden zu deuten.

---

[1]) Schlenk u. Bergmann, a. a. O. S. 45.

Digitized by Google

Die Herabminderung der Reaktivität gewisser Doppelbindungen durch Substituenten wie *Methyl* und seine Homologen steht in Einklang mit einer Anzahl bisher schon bekannter Tatsachen. Es sei etwa daran erinnert, daß das *Biphenylen-äthylen*[1]) (IV) ein sehr empfindlicher, sich leicht polymerisierender Kohlenwasserstoff ist, während sein nächstes Homologes (V) diese Empfindlichkeit auch nicht im entferntesten zeigt; oder etwa daran, daß nach Staudinger[2]) *α-Methyl-styrol* sich viel weniger leicht polymerisiert als das *Styrol* selbst.

IV.

V.

Über die Art der experimentellen Sicherstellung der in der obigen Tabelle niedergelegten Befunde sei hier das Folgende gesagt: Wie in allen Arbeiten über *alkali-organische* Verbindungen wurde die Konstitutionsbestimmung der sehr empfindlichen Metallderivate auf die Aufklärung der Konstitution der aus ihnen leicht mit *Kohlendioxyd* zu erhaltenden Carbonsäuren zurückgeführt. Die Frage, ob Addition oder Substitution eingetreten war, wurde in den meisten Fällen durch Bestimmung des Silbergehalts der Silbersalze dieser Säuren entschieden, da sich dies außerordentlich schnell durchführen läßt. Die in der Tabelle angegebene Konstitution der *Additionsprodukte* des *Phenyl-isopropyl-kaliums* folgt aus der Tatsache, daß sie sämtlich mehr oder weniger intensiv gefärbt sind. Das Alkalimetall war daher in den Formeln stets in Nachbarschaft von *Phenylresten* unterzubringen, was mit Ausnahme *eines* Beispiels eindeutig nur in der angegebenen Weise möglich ist. Die Berechtigung dieses Prinzips zur Konstitutionsbestimmung derartiger Additionsprodukte ist in einem Falle gelegentlich der unten zu besprechenden Addition von *Lithium-alkylen* exakt bewiesen worden.

Die Ausnahme ist das Additionsprodukt aus *9-Benzal-fluoren* (Tab. I, Beispiel 6). Hier könnte das *Kalium* auf Grund des eben genannten Kriteriums auch in Nachbar-

[1]) B. **55**, 3313 (1922). [2]) B. **62**, 442 (1929).

Digitized by Google

schaft des einzelnen *Benzol*kerns stehen. Diese Möglichkeit glauben wir aber bestimmt ausschließen zu dürfen, da man wohl sicher annehmen darf, daß das *Alkalimetall* bei diesen Additionen sich stets an die Stelle der Doppelbindung begeben wird, an der die meisten *Phenyle* stehen.

Die Konstitution der *Substitutionsprodukte* schien allein aus der Konstitution der Grundkohlenwasserstoffe nicht mit der nötigen Sicherheit hervorzugehen. Hier hätte man nämlich eventuell auf eine *Tautomerie* der alkylierten *Styrole* stoßen können. Es ist bekannt, daß zwischen *Allylbenzolen* vom Typ (VI) und *Propenyl-benzolen* (VII) enge Beziehungen bestehen. Die erstgenannten lagern sich leicht in ihre an zweiter Stelle angeführten Isomeren um. Es steht dies im Einklang mit den energetischen Verhältnissen: Die Verbrennungswärmen der *Propenyl*derivate sind um etwa 10 Cal.[1]) geringer, als die der *Allyl*benzole. Aus bekannten thermodynamischen Gründen muß man es hier mit einem Gleichgewicht zu tun haben. Nun sind im *Allyl-benzol* die Wasserstoffatome der *Methylen*gruppe sicher leichter durch *Kalium* substituierbar, als im *Propenyl-benzol*, da sie unter dem Einfluß zweier aktivierender Gruppen, des Phenyls und der Doppelbindung, stehen. Es war daher möglich, daß die Substitution sich das *Allylderivat* aus dem Gleichgewicht heraussuchte, dann würde dem *Kalium*-substitutionsprodukt auch des *Propenyl-benzols* das Kohlenstoffgerüst des *Allylbenzols* zugrunde liegen. An diesen beiden Substanzen selbst läßt sich dies nicht prüfen, da das *Propenyl-benzol* das *Phenyl-isopropyl-kalium* addiert (Beispiel 7, Tab. I), aber offenbar liegen die Verhältnisse bei den anderen alkylierten *Styrolen* und *Phenyl-styrolen* ganz analog. Bei allen könnten wir im Sinne der hier an den Substanzen der Beispiele 10, 11, 13 und 14 erläuterten Weise *Tautomerie* vermuten, die zwar im allgemeinen nicht zu beobachten sein würde, die sich aber gerade bei der Behandlung mit *metallorganischen* Verbindungen aus den oben angedeuteten Gründen allenfalls zeigen konnte. (In den Formeln ist zunächst X = H zu setzen.)

[1]) J. pr. [2] 46, 533 ff. (1892); A. 373, 287 (1910).

Digitized by Google

Zu Beispiel 10: VI. $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$ ⇄ VII. $C_6H_5.CH:CH.CH_3$; VIII. $(C_6H_5)_2C:CH.CH_2X$ ⇄ IX. $(C_6H_5)_2CX.CH:CH_2$; X. $(C_6H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CO_2H$

Zu Beispiel 11: XI. $(C_6H_5)C:C(CH_2X)(CH_3)$ ⇄ XII. $(C_6H_5)_2CX.C(CH_2)(CH_3)$; XIII. $(C_6H_5)_2C(CO_2H).CH(CH_3)_2$

Zu Beispiel 13: XIV. $(C_6H_5)_2C:CH.CHX.C_6H_5$ ⇄ XV. $(C_6H_5)_2\underset{X}{C}.CH:CH.C_6H_5$; XVI. $(C_6H_5)_2\underset{OCH_3}{C}.CH_2.CH_2.C_6H_5$; XVII. $(C_6H_5)_2\underset{CO_2H}{C}.CH_2.CH_2.C_6H_5$

Zu Beispiel 14: XVIII. $C_6H_5.\underset{CH_2X}{C}:CH.C_6H_5$; XIX. $C_6H_5.\underset{CH_2}{C}.CHX.C_6H_5$

Tabelle II.

Nr.	Kohlenwasserstoff	Art der Reaktion	Reaktionsprodukt
1.	$C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.C_6H_5$	Addition	$C_6H_5.CHK.CH(C(CH_3)_2C_6H_5)(CH_2.CH_2.C_6H_5)$
2.	$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.C_6H_5$	Substitution	$C_6H_5.CHK.CH:CH.CH_2.C_6H_5$ und $C_6H_5.CHK.CH:CH.CHK.C_6H_5$
3.	$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$	Addition	? ? ?
4.	$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH:CH.CH_2.C_6H_5$	Substitution	$C_6H_5.CHK.CH:CH.CH:CH.CHK.C_6H_5$

Digitized by Google

Die Konstitutionsaufklärung der aus den fraglichen *Kalium*verbindungen zu erhaltenden einheitlichen *Monocarbonsäuren* beweist jedoch zweifellos, daß allen das normale Skelett der zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe zukommt.

Die Säure (in den Formeln ist jetzt sinngemäß für X CO_2H zu denken) des Beispiels 10 gibt bei der Hydrierung die schon bekannte *γ,γ-Diphenyl-buttersäure* (X) identisch mit einem auf anderem Wege hergestellten Vergleichspräparat. Die Säure des Beispiels 11 liefert bei der gleichen Operation ein Dihydroprodukt, das durchaus verschieden ist von der *α,α-Diphenyl-isovaleriansäure* (XIII), deren Herstellung auf einem ihre Konstitution einwandfrei beweisenden Wege in der nächstfolgenden Arbeit beschrieben ist.

Die Identifizierung der Carbonsäure des Beispiels 13 ließ sich in doppelter Weise durchführen. Einmal entsteht die gleiche Säure aus dem Äther[1]) (XIV, X = OCH_3) über die *Kaliumverbindung* (XIV, X = K). Außerdem liefert sie bei der Absättigung mit Wasserstoff eine Substanz, die von der *α,α,γ-Triphenyl-buttersäure* (XVII) verschieden ist. Diese selbst ließ sich zum Vergleich aus dem *Methyläther* (XVI) über die *Kalium*verbindung leicht herstellen.

Im Beispiel 14 endlich entsteht bei der Behandlung der *Kalium*verbindung mit *Kohlendioxyd* die schon bekannte *β-Benzal-β-phenyl-propionsäure* (XVIII, X = CO_2H).

Aus diesen Tatsachen geht einwandfrei hervor, daß sich die oben diskutierte *Tautomerie* bei der Behandlung der *alkylierten Styrole* und *Phenylstyrole* nicht bemerklich macht. Sämtliche Reaktionsprodukte gehen aus den genannten Kohlenwasserstoffen ohne jede intermediäre Umlagerung hervor. Die Formeln, die den Substitutionsprodukten der Tab. I zugeteilt wurden, bestehen zu Recht. Auf diese Feststellung müssen wir aus Gründen, die in der nächstfolgenden Arbeit klargelegt werden, ganz besonderes Gewicht legen.

Außer den in der Tab. I niedergelegten Ergebnissen seien in der Tab. II noch eine Reihe von Reaktionen des

[1]) Vgl. A. **443**, 161 (1925).

Digitized by Google

Phenyl-isopropyl-kaliums beschrieben, die einstweilen in einem größeren Zusammenhang noch nicht verwertbar sind.

Der Vergleich der Beispiele 1 und 2 lehrt, daß man gelegentlich die Reaktion mit *Alkalimetallalkylen* mit Vorteil zum Entscheid der Frage nach der Lage der Doppelbindung in ungesättigten Kohlenwasserstoffen wird heranziehen können. Hierüber sind von uns umfassendere experimentelle Studien geplant.

Im Beispiel 3 — *1,4-Diphenylbutadien-(1,3)* — tritt die Addition des *Phenyl-isopropyl-kaliums* mit großer Leichtigkeit ein. Die Frage, ob es sich hier um eine 1,2- oder eine 1,4-Addition handelt, haben wir bisher noch nicht näher bearbeitet.

Das *1,4-Dibenzyl-butadien-(1,3)* des Beispiels 4 wird lediglich *substituiert*, ein weiteres Zeichen für die Herabminderung der Additionsfähigkeit eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs durch Substitution durch Alkyle. Denn das *Butadien* selbst, über das in der zweitfolgenden Arbeit ausführlich berichtet werden wird, addiert *Alkalimetallalkyle* mit der größten Leichtigkeit.

Reaktionen der Lithium-alkyle.

Die Additionsfähigkeit der *Lithium-alkyle* wurde zunächst am Beispiel der Reaktion

$$(C_6H_5)_2C:CH_2 + Li.C_4H_9 = (C_6H_5)_2\underset{Li}{C}.CH_2.C_4H_9$$

XX

geprüft. Man arbeitete mit *Benzol* als Lösungsmittel, da in diesem Medium die *Lithium-alkyle* nach Schlenk zweckmäßig hergestellt werden. Gibt man bei Zimmertemperatur as. *Diphenyl-äthylen* zu einer farblosen etwa 0,1—0,15 mol. benzolischen Lösung von *Lithiumalkyl*, so wird die Lösung zunächst schwach gelblich. Die Farbe vertieft sich mehr und mehr, doch dauert es tagelang, bis man rein qualitativ eine weitere Vertiefung der Farbe nicht mehr beobachten kann. Die Addition verläuft offenbar unter den angegebenen Verhältnissen sehr langsam. Das entstehende Reaktionsprodukt (XX) ist als Alkalimetallverbindung des Typs 2

Digitized by Google

gefärbt, Farbvertiefung und Fortschritt der Addition laufen parallel.

Das qualitative Ergebnis läßt sich leicht durch exakte reaktionskinetische Messungen bestätigen. Man kann nämlich nach einem sehr einfachen von uns aufgefundenen Verfahren in jedem Augenblick das *Lithium* in der gefärbten Verbindung (XX) (Typ 2) neben dem *Lithium* im farblosen, einfachen *Lithiumalkyl* (Typ 3) bestimmen. Einfache *Lithiumalkyle* setzen sich mit aliphatischen Bromiden — verwandt wurde meist n-Butyl-bromid — erst nach tagelangem Stehen merklich um. Das *Lithium* in den gefärbten Verbindungen des Typs 2 reagiert dagegen augenblicklich unter Bildung von *Bromlithium.* Damit kommt das analytische Problem dieser Messungen der Additionsgeschwindigkeiten von *Lithiumalkylen* letzten Endes auf eine einfache Titration von *Brom* nach Volhard hinaus.

Es ließ sich so leicht zeigen, daß die oben formelmäßig niedergelegte Reaktion bei Verwendung eines an beiden Komponenten je etwa 0,15 molaren Reaktionsgemisches nach 14 Tagen erst zu etwa 50 Proc. fortgeschritten ist.

Es war eine Aufgabe von besonderem Reiz, die *Additionsgeschwindigkeiten* der verschiedenen homologen einfachen *Lithiumalkyle* nach diesem Verfahren miteinander zu vergleichen. Bei der Einfachheit des molekularen Aufbaus dieser Verbindungen war zu vermuten, daß eine etwaige Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe des Alkylrestes hier klarer als bei den Reaktionen anderer komplizierter gebauter Moleküle hervortreten würde.

Unsere diesbezüglichen Versuche erstrecken sich einstweilen nur auf die *Lithium*verbindungen des *Äthyls*, *Propyls* und *n-Butyls.* Die Geschwindigkeitskonstanten ihrer Addition an asymmetrisches *Diphenyl-äthylen* bei 50° sind die folgenden:

	$Li.C_2H_5$	$Li.C_3H_7$	$Li.C_4H_9$
$k = \frac{x}{t(a-x).a}$ (Zeit in Stdn.) =	1,5	3,4	2,8

Lithium-methyl wurde einstweilen seiner geringen Löslichkeit wegen noch nicht untersucht, die Verbindungen

Digitized by Google

der höheren Alkylradikale wegen der zu ihrer Herstellung notwendigen umfangreicheren experimentellen Vorarbeiten. Das beschränkte Material läßt aber gleichwohl deutlich erkennen, daß die Reaktionskonstanten beim Durchlaufen der homologen Reihe der *Lithiumalkyle* offenbar *alternieren*, ein Resultat, das wir in Analogie zu anderen Beobachtungen der neueren Zeit erwartet hatten.

Die Ausdehnung derartiger Messungen auf andere *Alkyl*verbindungen des *Lithiums* und andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe wird zur Zeit von uns weiter bearbeitet.

Die oben näher formulierte Addition von *Lithium-butyl* an asymmetrisches *Diphenyl-äthylen* zur *Lithium*verbindung (XX) war sehr gut geeignet zur Nachprüfung der weiter oben für den Verlauf derartiger Additionen gegebenen Regel: Aus den Farberscheinungen konnte man hier wie oben bei den Reaktionen des *Phenyl-isopropyl-kaliums* darauf schließen, daß im Additionsprodukt das Alkalimetall neben den beiden *Phenylen* und nicht etwa an der CH_2-Gruppe des *Diphenyl-äthylens* stehen mußte. Hier war dies durch Synthese eines Vergleichspräparats besonders leicht exakt zu beweisen.

Die *Lithium*verbindung (XX) wurde in die entsprechende *Carbonsäure* übergeführt. Sie erwies sich als identisch mit einem auf folgendem Wege hergestellten Vergleichskörper.

$$C_4H_9.CH_2.CO_2R \xrightarrow{2\,MgBrC_6H_5} \underset{\text{XXI a}}{C_4H_9.CH_2.C(C_6H_5)_2.OH}$$

$$\longrightarrow \ldots \underset{b}{OCH_3} \ldots \underset{c}{K} \longrightarrow \underset{d}{C_4H_9.CH_2.C(C_6H_5)_2.CO_2H}.$$

Damit ist ihre Konstitution einwandfrei festgelegt.

Die *Additionsreaktionen* der *Lithiumalkyle* sind noch in anderer Hinsicht von Interesse. Ihre Geschwindigkeiten sind stark abhängig vom Lösungsmittel. Die Addition der *Lithiumalkyle* an asymmetrisches *Diphenyl-äthylen*, die bei Zimmertemperatur in *Benzol* Wochen bis zur Vollendung brauchte, verläuft in *Äther* unter sonst gleichen Bedingungen

Digitized by Google

mit nicht mehr meßbarer Geschwindigkeit. Man könnte hieraus schließen, daß die eingangs betonte Herabminderung der Additionsfähigkeit der *Lithiumalkyle* des Typs 3 gegenüber der der anderen *Alkali-alkyle* vielleicht nur auf einem solchen Einfluß des Lösungsmittels beruhte, wurden doch die Reaktionen der Verbindungen vom Typ 2, besonders die des *Phenyl-isopropyl-kaliums*, lediglich in ätherischer Lösung studiert. Ein solcher Schluß wäre aber irrig.

Wenn auch die Addition etwa von *Lithiumbutyl* an asymmetrisches *Diphenyl-äthylen* in Äther so schnell erfolgt, daß ein Vergleich mit der Addition etwa des *Phenyl-isopropyl-kaliums* an den gleichen Kohlenwasserstoff direkt nicht möglich ist, so gelingt dies doch in anderen Fällen.

Besonders instruktiv ist in dieser Hinsicht das Verhalten des *Stilbens* gegenüber den genannten *Alkali*verbindungen. Die *Kalium*verbindung addiert sich, wie früher erwähnt, am Farbumschlag erkenntlich, augenblicklich. Die *Lithium*verbindung reagiert wesentlich träger. Hier braucht die Reaktion auch in *Äther* zur Vollendung bei Zimmertemperatur Stunden und ist dementsprechend bequem reaktionskinetisch zu verfolgen. Mit diesem Verhalten des *Stilbens* steht in Einklang, daß es in benzolischer Lösung mit einfachen *Lithium-alkylen* noch viel langsamer als das asymmetrische *Diphenyl-äthylen* reagiert.

Gelegentlich dieser Versuche wurde übrigens — wie eingangs schon erwähnt — festgestellt, daß die Lithiumverbindungen vom Typ 3 gegen *Äther* recht beständig sind. Die einfachen *Kalium-* und *Natrium-alkyle* des Typ 1, auch vereinzelte Vertreter des Typ 2, wie *Natrium-benzyl*, werden bekanntlich durch Äther sehr rasch nach der Gleichung:

$$R.Me + C_2H_5.O.C_2H_5 = R.H + C_2H_5.O.Me + C_2H_4$$

zersetzt. Bei den ätherischen Lösungen der *Lithiumalkyle* kann man den Beginn dieser Zersetzung erst nach etwa 24 Stunden deutlich nachweisen. Hinsichtlich der Durchführung dieses Nachweises müssen wir auf den experimentellen Teil verweisen.

Digitized by Google

Beschreibung der Versuche.

A. Versuche mit Phenyl-isopropyl-kalium (F. Crössmann).

1. *Herstellung des Ausgangsmaterials.*

Die früher[1]) für die Darstellung des (*2-Phenyl-isopropyl*)-*methyläthers* gegebene Vorschrift liefert, wie sich später herausstellte, schwankende Resultate. Sie wurde in folgender Weise abgeändert.

Man stellt nach Klages[2]) *2-Phenyl-isopropylchlorid* her mit der Abänderung, daß man das Reaktionsgemisch nach dem Sättigen des *Phenyl-isopropylalkohols* mit *Chlorwasserstoff* sofort aufarbeitet. Hierbei ist wegen der Zersetzlichkeit des Chlorids größte Schnelligkeit geboten. Man verarbeitet nie mehr als 200 g des Alkohols auf einmal.

Zur Umwandlung in den *Methyläther* mischt man in der Kälte je 100 g des *Chlorids* 300—400 ccm *Methylalkohol* und einen Überschuß (300 g) *Pottasche* (Handelsware) in einem sehr geräumigen Kolben zusammen und läßt unter öfterem Umschütteln stehen. Besitzt die *Pottasche* einen gewissen, wenn auch geringen Feuchtigkeitsgehalt, so erwärmt sich das Gemisch allmählich, und nach einiger Zeit tritt unter Aufschäumen und stärkerem Erwärmen eine lebhafte Reaktion ein. Arbeitet man jetzt sofort eine Probe auf, so erweist sie sich als völlig halogenfrei.

Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt von gewissen Zufälligkeiten ab, vor allem vom Feuchtigkeitsgrad. Als man die Pottasche vor der Reaktion glühte, war das Bild ein völlig anderes. Man mußte dann bis zur Vollendung der Umsetzung etwa 24 Stunden lang unter Turbinieren stehen lassen, was sich überhaupt immer dann empfiehlt, wenn die oben erwähnte lebhafte Reaktion anfangs nicht eingetreten ist. Auf jeden Fall soll der endgültigen Aufarbeitung eine Prüfung einer Probe auf Halogengehalt vorausgehen.

Der durch eine zweckentsprechende Aufarbeitung gewonnene *Methyläther* (90—100 Proc. d. Th.) ist von

---

[1]) A. **437**, 254 (1924). [2]) B. **35**, 2638 (1902).

Digitized by Google

wechselnder Beschaffenheit. Er ist meist schwach ungesättigt gegen Kaliumpermanganat, auch enthält er anscheinend geringe Mengen des *Carbinols*. Er wird daher zweckmäßig vor der Verwendung zur Herstellung des *Phenyl-isopropyl-kaliums* einer weiteren Reinigung unterworfen. Diese besteht in einer Vorbehandlung mit *Kalium–Natrium*-legierung. Sie nimmt sämtliche derartige Verunreinigungen weg (das *Styrol* auf Grund seiner Addition an die entstehende *Kalium*verbindung).

Man löst zu dem Zweck je etwa 100 g des rohen *Äthers* in 400—500 ccm absolutem Diäthyl-äther und gibt 5 Proc. der zur völligen Spaltung notwendigen Menge an *Kalium* in Form der Legierung[1]) zu (Stickstoffrohr!) und schüttelt. Bei einem guten Präparat des Äthers kommt nach einiger Zeit der Farbumschlag nach rot. Ist er auch nach mehrstündigem Schütteln noch nicht eingetreten, so ist nach vorherigem Öffnen der Stickstoffröhre weiteres *Kalium* in der angegebenen Form zuzugeben, bis zu 20 Proc. d. Th. Man schüttelt auf jeden Fall nach dem ersten Auftreten einer deutlichen roten Färbung noch einige Stunden, öffnet den Ansatz unter Stickstoff und leitet *Kohlendioxyd* ein. Das jetzt sehr trübe Gemisch läßt man bis zum Absetzen der noch vorhandenen Legierung stehen, gießt ab und wäscht den Bodensatz nochmals unter Dekantieren mit etwas absolutem Äther aus. Trübungen können mitgehen, wenn nur das Metall möglichst vollständig zurückbleibt. Die abgegossene Lösung wird, *ohne daß man sie vorher mit Wasser wäscht*, eingedampft und anschließend im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt liegt unter 13 mm bei 78°, doch geht man bei *dieser* Destillation am Schluß mit der Temperatur höher, um die Substanz aus dem harzigen Rückstand möglichst vollständig herauszutreiben. Nochmalige Destillation liefert dann ein völlig konstant siedendes Produkt von hoher Reinheit. Die Ausbeute pflegt

[1]) 5 Teile K, 1 Teil Na, Zusammenschmelzen unter *Xylol*, Zugeben einiger Tropfen *Amylalkohol*, leise schwenken bis zur Vereinigung der Metallkugeln, abkühlen, auswaschen.

Digitized by Google

auch bei schlechter Beschaffenheit des rohen Äthers mindestens etwa 70 Proc. von diesem zu betragen.

2. *Phenyl-isopropylkalium.* Die Substanz wird stets in Lösung hergestellt und verwandt. Wir setzen zur Spaltung des Äthers in großen Stickstoffröhren je 5 g *Phenyl-isopropyläther*, 400 ccm absoluten *Diäthyläther*, 5 g *Kalium* + 1 g *Natrium* an. Der absolute *Diäthyläther* ist hier wie bei allen späteren Versuchen zur Erreichung größter Exaktheit der Versuche in folgender Weise vorbehandelt worden.

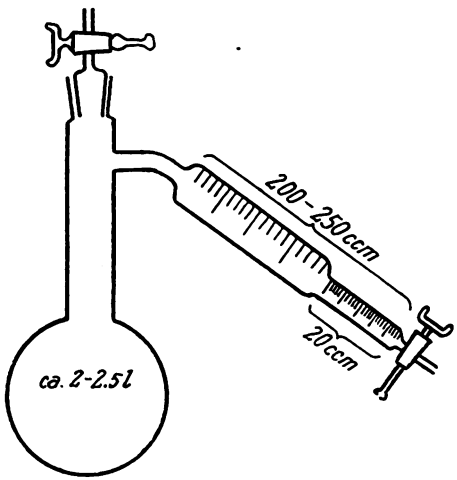


Fig. 1.

Der Äther wird in einer größeren, zur Destillation unter Stickstoff geeigneten Apparatur mit Natriumdraht und *Benzophenon* (etwa 5 g pro Liter) zusammengebracht und zunächst langsam destilliert. Man fängt einen — stets geringen — Vorlauf auf, bis der Äther im Kolben völlig blau geworden ist und läßt dann das Destillat bei stärkerer Heizung direkt in die vorher mit Stickstoff gefüllten Reaktionsgefäße fließen.

Arbeitet man mit reinem *Phenyl-isopropyl-äther* unter diesen Vorsichtsmaßregeln, so tritt beim tüchtigen Schütteln des Spaltungsansatzes nach spätestens 1—2 Minuten der Farbumschlag nach rot ein, und die Spaltung schreitet

Digitized by Google

311110

dann sehr schnell vorwärts. Zur Vervollständigung der Reaktion schüttelt man 2 Tage lang auf der Maschine.[1])

Der Inhalt der Stickstoffröhren wird dann am Schlenkkreuz in ein 2 Liter fassendes Vorratsgefäß nach Fig. 1 übergeführt. Man läßt die Röhren vorher einige Zeit zur Klärung, die schnell und vollständig eintritt, ruhig stehen und kann dann die klare Lösung ohne Filtration fast bis zum letzten Tropfen vollständig abgießen. Die Konstruktion der Vorratsgefäße ist aus der Fig. 1 heraus zu verstehen. Die Dreiweghähne gestatten es, alle Leitungen gut mit Stickstoff auszuspülen, ehe man die Verbindung mit dem inneren Raum herstellt.

3. *Wertbestimmung von Lösungen alkaliorganischer Substanzen.*

Schlenk hat früher[2]) seine Lösungen von *Triphenylmethyl-natrium* und anderen Verbindungen durch Behandlung mit Wasser und Titration des Alkalis analysiert. Wir ziehen es vor, die Analyse durch Einwirkung eines aliphatischen Bromids — verwandt wurde stets *Butylbromid* — und Titration des Broms nach Volhard vorzunehmen. Etwaige Zersetzungsprodukte wie *Äthylat, Hydroxyd, Alkaliperoxyd*, werden so nicht mitgefunden, wie bei dem Schlenkschen Verfahren. Bei der Analyse *klarer* Lösungen ist zwar die Möglichkeit eines Irrtums nach Schlenk sehr gering. Aber einmal ist bei sehr intensiv gefärbten Lösungen die Prüfung auf Trübungen oft schwierig, und dann sind uns in unserer Praxis Fälle von kolloidaler Abscheidung der Zersetzungsprodukte bekannt geworden, in denen die Titration des Alkalis allein zu gänzlich falschen Werten geführt haben würde. Selbstverständlich haben wir vor Anwendung unseres Verfahrens gezeigt, daß die fraglichen

---

[1]) Nach einer bei späterer Gelegenheit zu beschreibenden Methode kann man den Fortschritt der Reaktion durch Messung der Extinktion der Lösung verfolgen. Sie ist nach 12 Stunden zu 90 Proc. fortgeschritten, verlangsamt sich dann aber entsprechend der geringen Konzentration des Äthers sehr.

[2]) Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 974.

Digitized by Google

Zersetzungsprodukte unter unseren Arbeitsbedingungen nicht mit dem *Butylbromid* reagieren.

Die Durchführung der Analyse ist sehr einfach. Wir lassen eine bestimmte Menge der Lösung aus dem unteren, feingeteilten Teile des seitlichen Ansatzes unseres Vorratsgefäßes in ein kleines Stickstoffrohr heraus, geben eine passende Quantität *Butylbromid* zu und schütteln nach sofort erfolgter Entfärbung mit Wasser aus. Das *Butylbromid* ist vorher im Vakuum unter N_2 destilliert und in kleinen, für je einen Versuch ausreichenden Ampullen aufgehoben worden. Es wird dann nach dem Abtrennen der wäßrigen Schicht zunächst das noch vorhandene freie Alkali titriert. Hierzu müssen bei gut verlaufener Operation wenige Tropfen $^n/_{10}$-Säure genügen, in Normalität der alkaliorganischen Lösung ausgedrückt, darf es nicht mehr als etwa 0,002 bis 0,005 n-Lauge sein. Anschließend wird das Halogen nach Volhard titriert.

Die wie oben bereitete Lösung des *Phenyl-isopropyl-kaliums* ist stets etwa 0,075—0,08 n. an organisch gebundenem Alkali. Da der theoretische Wert 0,0833 ist, beträgt die Ausbeute 90—96 Proc. d. Th. Dies wird jedoch nur bei ganz peinlichem Arbeiten erreicht.

Dieser Gehalt entspricht etwa der Sättigung des Äthers mit der alkaliorganischen Lösung. Man kann auch wesentlich stärkere Lösungen herstellen, bis zu 0,3 n. und darüber. Solche müssen aber ehr schnell verbraucht werden, da sonst infolge einer — übrigens ziemlich träge verlaufenden Krystallisation — der Titer verhältnismäßig rasch abnimmt. Will man die Lösung längere Zeit aufheben, so geht man zweckmäßig nicht über obige Stärke hinaus. Die dann noch erfolgende Titerabnahme infolge allmählicher Zersetzung (vgl. die zweitfolgende Arbeit) beträgt in etwa 4 Wochen etwa 0,02 n., so daß die Lösung auch nach dieser Zeit noch etwa 0,05—0,06 n. ist.

Einwirkung verschiedener Kohlenwasserstoffe auf Phenyl-isopropyl-kalium.

Alle Kohlenwasserstoffe wurden vor der Verwendung zu den folgenden Versuchen, soweit sie flüssig sind, im Vakuum im Stickstoffstrom destilliert und direkt in der Vakuumapparatur durch Einlassen von Stickstoff in Ampullen abgefüllt. Nur so hält sich die Mehrzahl der *Styrole* und *Phenylstyrole* auch auf längere Zeit unverändert.

Sofern nichts anderes vermerkt, ließ man die Kohlenwasserstoffe in geringem Überschuß — etwa 20 Proc. — zu der Lösung der *Organo-metall-verbindung* zufließen bzw. trug sie in kleinen Portionen allmählich im gepulverten Zustand ein. Sämtliche *Additionen* erfolgen augenblicklich (scharfer Farbumschlag). Die *Substitutionen* erfordern meist mehr oder weniger langes Stehen.

Digitized by Google

Die Aufarbeitung war zunächst stets dieselbe: Einleiten von trocknem, luftfreiem Kohlendioxyd, erschöpfendes Ausziehen mit dünner, etwa 0,5-proc. Lauge (in stärkerer Lauge sind manche Alkalisalze schwer löslich), Ansäuern, Überführen in Äther, erneutes Ausziehen mit Lauge zur vollständigeren Abtrennung neutraler Bestandteile, Ansäuern und endgültiges Isolieren mit Äther. Die Rohsäuren wurden zunächst in gewogenen Gläschen im Hochvakuum bei 60° getrocknet, um die Ausbeute zu bestimmen. Bei Annahme einer Ausbeute von 70—80 Proc., die im Durchschnitt zu erreichen ist, hat man in dieser Bestimmung schon einen ersten Anhaltspunkt zum Entscheid der Frage *Addition* oder *Substitution*. Im folgenden werden die einzelnen Reaktionen, soweit sie nicht schon früher in der ersten Veröffentlichung behandelt wurden, in der Reihenfolge der Tab. I und II näher beschrieben. Die Formeln der Säuren sind aus denen der Kaliumverbindungen in den Tabellen leicht abzuleiten.

I. Nr. 5. Triphenyläthylen. Keine Reaktion. Die isolierte Säure ist *Phenyl-isobuttersäure*, die zweckmäßig durch Sublimation im Hochvakuum bei 100° gereinigt wird. Schmelzp. 77—78°. Mischprobe.

I. Nr. 6. Benzal-fluoren. 50 ccm 0,07 n-Lösung, 1,3 g *Benzalfluoren*. Die Lösung wird sofort hell ziegelrot. Sofortiger Umsatz mit CO_2. Ausbeute an Säure 1,2 g. Ber. für Addition 1,4 g (85 Proc. d. Th.). Die krystallisierte Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 205—206° unter Kohlendioxyd-abspaltung (*Fluorencarbonsäure*!).

3,700 mg Subst.: 11,630 mg CO_2, 2,245 mg H_2O.

$C_{30}H_{20}O_2$	Ber.	C 86,08	H 6,30
	Gef.	„ 85,7	„ 6,8.

I. Nr. 7. Propenyl-benzol. 95 ccm 0,064 n-Lösung, 0,7 g Kohlenwasserstoff. Farbumschlag nach braunrot. Sofortige Aufarbeitung. 0,74 g Säure = 64 Proc. d. Th. (auf Addition ber.). Die Säure krystallisiert nach dem Anreiben mit Petroläther. Aus Benzin (70—80°), lange weiße Nadeln vom Schmelzp. 146—147°.

Silbersalz.[1]) 7,820 mg Subst.: 2,134 mg Ag.

$C_{19}H_{21}O_2Ag$	Ber.	Ag 27,7	Gef. Ag 27,3.

I. Nr. 8. Isopropenyl-benzol. 50 ccm 0,062 n-Lösung, 0,50 g Kohlenwasserstoff. Farbumschlag nach rotbraun. Sofortige Aufarbeitung. Ausbeute 0,8 g = 90 Proc. der auf Addition ber. Theorie. Die Säure bleibt ölig.

---

[1]) Zur Verminderung des Ballastes an analytischer Arbeit wurden, wo es irgend möglich war, lediglich die Silbersalze der Säuren analysiert. Diese Bestimmungen sind für die genaue Charakterisierung der Substanzen vollständig ausreichend.

Digitized by Google

Silbersalz. 7,710 mg Subst.: 2,138 g Ag.

$C_{19}H_{31}O_2Ag$ Ber. Ag 27,7 Gef. Ag 27,7.

I. Nr. 9. β,β-Dimethyl-styrol. 150 ccm 0,065 n Lösung, 1,8 g Kohlenwasserstoff. Direkt nach dem Mischen ist keinerlei Farbänderung zu bemerken. Mit der Zeit wird die Farbe der Lösung jedoch heller. Nach 24 Stunden war sie hell orange geworden und veränderte sich nicht mehr. Typisches Reaktionsbild der Substitution. Feste Säure, die nach dem Verreiben mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Benzin bei 80—81° schmilzt. Ausbeute 1,4 g = 82 Proc. der auf Substitution ber. Th. Die Analyse beweist eindeutig die eingetretene Substitution.

Silbersalz. 8,366 mg Subst.: 3,188 mg Ag.

$C_{11}H_{11}O_2Ag$ Ber. Ag 38,1 Gef. Ag 38,1.

Die eingetretene Substitution wurde weiter durch eine *quantitative Hydrierung* bewiesen. Katalysator: Palladiumbariumsulfat, Lösungsmittel: Alkohol.

158 mg der Säure: 20,95 ccm H_2, 18°, 748 mm = 19 ccm bei 0°, 760 mm. Ber. 19,4 ccm.

Das Hydrierungsprodukt ist ölig. Es stimmt dies mit den Literaturangaben über die bekannte Säure

$$C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H\ ^{1})$$

überein. Die im Sinne der im allgemeinen Teil an anderen Beispielen diskutierten Tautomerie der Kohlenwasserstoffe zu erwartende hydrierte Säure $C_6H_5.CH(CO_2H)CH(CH_3)_2$ ist fest und schmilzt bei 58—59°.[2])

I. Nr. 10. 1,1-Diphenyl-2-methyl-äthylen. 150 ccm 0,063 n-Lösung, 2 g Kohlenwasserstoff. Allmählicher Farbumschlag nach rotbraun. Nach etwa 1 Stunde scheint die Reaktion beendet zu sein, doch ließ man zur sicheren Vollendung noch einige Stunden stehen. Ausbeute an Säure 1,65 g = 74 Proc. der auf Substitution ber. Th. Die feste Säure wird mit eiskaltem Petroläther verrieben und schließlich aus wäßrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 112 bis 113°.

---

[1]) A. **407**, 88 (1915). [2]) C. **1908**, II, 1100.

Digitized by Google

Silbersalz. 10,157 mg Subst.: 3,188 mg Ag.

$C_{16}H_{13}O_2Ag$ Ber. Ag 31,27 Gef. Ag 31,38.

Für Addition berechnen sich 23,2 Proc. Ag.

Hydrierung. 112,5 mg Subst.: 11,77 ccm H_2 (18°, 740 mm) = 10,53 ccm H_2 (0°, 760 mm). Ber. 10,58 ccm.

Das Hydrierungsprodukt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 105°. Zum Vergleich wurde nach Eijkman[1]) ein Präparat der *γ,γ-Diphenyl-buttersäure* hergestellt. Es schmolz bei 104°. Der Mischschmelzpunkt lag bei 104—105°. Damit ist die Identität beider erwiesen.

I. Nr. 11. 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen. 150 ccm 0,062 n-Lösung, 2,1 g Kohlenwasserstoff. Die mit einem Farbumschlag nach rotbraun verbundene Substitution ist nach etwa 24 Stunden beendet. Eine nach 10 Minuten aufgearbeitete Probe ergab reine *Phenyl-isobuttersäure.* Ölige Säure, die mit Petroläther fest wird, aber auch dann noch sehr unscharf schmilzt. Man kocht die Substanz mit etwa der 20fachen Menge Benzin (70—80°) aus, wobei der größte Teil in Lösung geht. Beim Abkühlen der filtrierten Lösung scheidet sich die neue Säure in schönen weißen Nadeln vom Schmelzp. 108° ab. Die Substanz ist identisch mit einem anderen, in der folgenden Arbeit beschriebenen Präparat, dessen Analyse dort zu finden ist.

Hydrierung. 114 mg Subst.: 12,22 ccm H_2 (18°, 766 mm) = 11,5 ccm (0°, 760 mm). Ber. 12,4 ccm.

Das Hydrierungsprodukt schmilzt ohne weitere Reinigung bei 113°: *γ,γ-Diphenyl-β-methyl-buttersäure*

$$(C_6H_5)_2CH.CH.(CH_3)CH_2.CO_2H.$$

Der oben in Benzin unlösliche Anteil krystallisiert aus Eisessig in Nadeln vom Schmelzp. 153—154°. Hier liegt *β-[Diphenylmethylen]-glutarsäure* $(C_6H_5)_2C:C(CH_2CO_2H)_2$ vor. (Noch nicht ganz rein.)

Silbersalz. 3,900 mg Subst.: 1,588 mg Ag.

$C_{18}H_{14}O_4Ag_2$ Ber. Ag 42,2 Gef. Ag 40,7.

I. Nr. 12. 1,1-Diphenyl-2-äthyl-äthylen. 60 ccm 0,067 n-Lösung, 1,04 g Kohlenwasserstoff. Langsamer Farbumschlag nach braunstichig rot.

[1]) G = C 1907, II, 2045.

Digitized by Google

In diesem Falle wurde der allmähliche Verlauf der Substitutionsreaktion genauer verfolgt. Zu diesem Zweck ließ man die Reaktion in einer Stickstoffröhre mit angesetzter Bürette vor sich gehen, so daß man von Zeit zu Zeit Proben entnehmen konnte. Diese wurden auf die Säuren verarbeitet, und durch Analyse der Silbersalze wurde der Fortschritt der Reaktion festgestellt. Bei der durchweg eingehaltenen Mikromethodik genügten zur Probenahme 5—10 ccm der Lösung. Nachfolgend die Zunahme der Äquivalentgewichte mit der Zeit:

Zeit	0	5′	1h	4h	24h	
Äquiv.-Gew. d. Säure	164[1])	182	236	245	258	(Theorie 252)

Nach etwa 4 Stunden ist die Reaktion beendet. Die Säure ist ölig. (Ausbeute aus 10 ccm Lösung 0,15 g = 91 Proc. der auf Substitution ber. Th.)

Silbersalz. 14,578 mg Subst.: 4,318 mg Ag.

$C_{17}H_{15}O_2Ag$ Ber. Ag 30,08 Gef. Ag 29,6.
Ber. für Addition: 22,5.

I. Nr. 13. 1,1-3-Triphenyl-propylen. 20 ccm 0,067 n-Lösung, 0,45 g Kohlenwasserstoff. In diesem Kohlenwasserstoff steht die CH_2-Gruppe zwischen zwei aktivierenden Gruppen. Die Substitution erfolgt deshalb hier mit großer Geschwindigkeit. Es tritt mit einer an die Additionen erinnernden Geschwindigkeit eine intensiv himbeerrote Färbung auf. Gleichzeitig scheidet sich ein Teil der neuen Kaliumverbindung als dunkelroter Niederschlag ab. Ausbeute: 0,26 g feste Säure = 62 Proc. der auf Substitution berechneten Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig weiße sechsseitige, regelmäßige Blättchen vom Schmelzp. 166—167°. *Phenyl-(β,β-diphenyl-vinyl)-essigsäure* (XIV, X = CO_2H.)

Silbersalz. 13,312 mg Subst.: 3,400 mg Ag.

$C_{22}H_{17}O_2Ag$ Ber. Ag 25,62 Gef. Ag 25,54.

Vergleichspräparat. Die Spaltung des *1,3,3-Triphenyl-allyl-(1)-methyläthers*[2]) (XIV, X = OCH_3) mit *Kalium–Natrium* und die Umwandlung der Kaliumverbindung in die Carbonsäure erfolgt analog den früher[3]) an zahlreichen anderen Äthern durchgeführten ähnlichen Reaktionen, so daß hier

[1]) Phenyl-isobuttersäure! Theoretischer Anfangswert.
[2]) Herstellung nach A. **443**, 176 (1925).
[3]) A. **437**, 240ff. (1924).

Digitized by Google

von einer näheren Beschreibung der Operationen abgesehen werden kann. Mehrmaliges Umkrystallisieren brachte dieses Präparat der Säure auf den Schmelzp. 165—167°, der Mischschmelzpunkt mit obiger Substanz zeigt keine Depression.

Hydrierung. 135 mg Subst.: 10,32 ccm H_2 (18°, 763 mm) = 9,6 ccm (0°, 760 mm).

Ber. 9,6 ccm H_2 (0°, 760 mm).

Die hydrierte Säure — *α,γ,γ-Triphenyl-buttersäure*,

$$(C_6H_5)_2CH-CH_2.CH(C_6H_5)CO_2H,$$

schmilzt ohne weitere Reinigung bei 111—112°.

3,140 mg Subst.: 9,610 mg CO_2, 1,730 mg H_2O.

$C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,6 H 6,3 Gef. C 83,47 H 6,16.

α,α,γ-Triphenyl-buttersäure (XVII). Für die Herstellung aus dem Äther (XVI)[1]) gilt das eben Gesagte. Die *α,α,γ-Triphenyl-buttersäure* (XVII) schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 181°, sie ist demnach von dem Hydrierungsprodukt durchaus verschieden.

4,450 mg Subst.: 13,605 mg CO_2, 2,545 mg H_2O.

$C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,4 H 6,34
Gef. „ 83,5 „ 6,35.

I. Nr. 14. α-Methyl-stilben. 20 ccm 0,075 n-Lösung, 0,35 g Kohlenwasserstoff. Der Farbumschlag nach rotbraun erfolgt ziemlich schnell. Nach etwa 1 Stunde ist die Reaktion sicher beendet. Die erhaltene Säure (0,28 g = 78 Proc. d. Th.) wurde nach dem Verreiben mit Petroläther aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Schmelzp. 168°. Das ist der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt der *β-Benzal-β-phenyl-propionsäure* (XVIII, X = CO_2H). Daß diese Säure wirklich vorliegt, wird durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt.

Silbersalz. 11,389 mg Subst.: 3,568 mg Ag.

$C_{16}H_{13}O_2Ag$ Ber. Ag 31,27 Gef. Ag 31,32.

I. Nr. 15. 9-Äthyliden-fluoren. 50 ccm 0,078 n-Lösung, 0,90 g Kohlenwasserstoff. Sofortiger Farbumschlag nach hell-weinrot. Sofortige Aufarbeitung. Säure: weiße Schüppchen vom Schmelzp. 113° aus Eisessig. Ausbeute 1,0 g = 73 Proc. der auf Addition ber. Th. (vor dem Umkrystallisieren).

Silbersalz. 6,221 mg Subst.: 1,444 mg Ag.

$C_{25}H_{23}O_2Ag$ Ber. Ag 23,3 Gef. Ag 23,21.

[1]) A. **443**, 177 (1925). [2]) J. pr. (II) **74**, 330 (1906).

Digitized by Google

II. Nr. 1. 1,4-Diphenyl-buten-(1). Dieser Kohlenwasserstoff ist vor kurzem erstmalig von Kuhn und Winterstein[1]) aus *Benzaldehyd* und *(γ-Phenyl-propyl)-magnesiumbromid* mit nachfolgender Wasserabspaltung hergestellt worden. Wir fanden, daß man diesen Kohlenwasserstoff sehr einfach durch Kochen des isomeren, durch Behandlung von *1,4-Diphenyl-butadien* mit Natriumamalgam entstehenden *1,4-Diphenyl-butens-(2)* mit *Amylat* in *Amylalkohol* darstellen kann. Wir kochten mit 5-proc. *Amylat* 3 Stunden lang, doch wird die Umlagerung wahrscheinlich auch unter milderen Bedingungen zu erzielen sein. Nach dem Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf isoliert man das Öl mit Äther. Es wird mit Methylalkohol in der Kälte fest. Aus Methylalkohol lange farblose Spieße. Den Schmelzpunkt fanden wir im Gegensatz zu den genannten Autoren, die 47° angeben, konstant zu 42—42,5°, auch nach der Reinigung über das Pikrat. Ebenso verhielt sich ein auf die andere Weise hergestelltes Vergleichspräparat. Der Mischschmelzpunkt mit dem *1,4-Diphenyl-buten-(2)* (Schmelzp. 45 bis 45,5°) ergibt eine starke Depression.

12 ccm 0,066 n-Lösung, 0,18 g Kohlenwasserstoff. Sofortiger Farbumschlag nach rotbraun, die Lösung wird trübe. Sofortige Aufarbeitung. Die Säure (0,21 g = 72 Proc. der auf Addition ber. Th.) bildet zunächst ein Öl, aus dem das Silbersalz zur Analyse hergestellt wurde. Der sehr geringe Rest krystallisierte später, doch konnte er bei der geringen Menge nicht näher charakterisiert werden. Die zwar nicht ganz befriedigende Silberbestimmung beweist aber sicher, daß *Addition* stattgefunden hat.

Silbersalz. 8,102 mg Subst.: 1,923 mg Ag.

$C_{26}H_{27}O_2Ag$ Ber. Ag 22,52 Gef. Ag 23,7.

II. Nr. 2. 1,4-Diphenyl-buten-(2) (*Dibenzyl-äthylen*, fest). Je nach den angewandten Mengenverhältnissen tritt bei diesem Kohlenwasserstoff *Mono-* oder *Disubstitution* ein.

a) *Monosubstitution.* 20 ccm 0,065 n-Lösung, 0,3 g Kohlenwasserstoff (1,1 Mol). Auch hier erfolgt die Substitution mit ähnlicher Geschwindigkeit wie die Additionen, da der Kohlenwasserstoff CH_2-Gruppen zwischen zwei aktivierenden Molekülteilen enthält. Die Mischung wird braun und scheidet einen Teil der neugebildeten Kaliumverbindung als Niederschlag ab. Aufarbeitung nach einigen Minuten. Die Säure (0,23 g = 70 Proc. d. Th.) wurde bisher nur in Gestalt eines dicken braunen Harzes erhalten. *1,4-Diphenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1).*

$C_6H_5-CH(CO_2H).CH:CH.CH_2-C_6H_5$.

[1]) Helv. 11, 130 (1928).

Digitized by Google

Silbersalz. 4,656 mg Subst.: 1,410 mg Ag.

$C_{17}H_{15}O_2Ag$ Ber. Ag 30,05 Gef. Ag 30,25.

b) *Disubstitution.* 250 ccm 0,057 n-Lösung, 1 g Kohlenwasserstoff ($^1/_3$ Mol). Sofortiger Farbumschlag nach Braun, Abscheidung eines braunen Pulvers. Aufarbeitung nach 16 Stunden. Die Säure hinterbleibt als dickes gelbes Öl, das beim Verreiben mit wenig Äther die Dicarbonsäure als weißes Pulver abscheidet. Aus Propylalkohol kleine weiße Kryställchen vom Schmelzp. 233—234°. Es liegt offenbar ein Stereomeres der von Schlenk und Bergmann[1]) aus *Diphenylbutadien* hergestellten *1,4-Diphenyl-buten-(2)-1,4-dicarbonsäure* (Schmelzp. 220°) vor.

Silbersalz. 8,358 mg Subst.: 3,469 mg Ag.

$C_{18}H_{14}O_4Ag_2$ Ber. Ag 42,4 Gef. Ag 41,5.

II. Nr. 3. 1,4-Diphenyl-butadien-(1,3) (stabil, Schmelzp. 148°). 200 ccm 0,044 n-Lösung, 2 g Kohlenwasserstoff. Sofortiger Farbumschlag nach rotorange. Sofortige Aufarbeitung. Die Säure (2,5 g = 81 Proc. d. Th.) konnte bisher nur in Form eines dicken Harzes erhalten werden. Dies erklärt sich in Analogie zu den Verhältnissen beim *Stilben*[2]) vermutlich durch das Vorhandensein mehrerer *Stereoisomerer*, von denen sowohl bei der Annahme einer 1,2-, als auch bei der einer 1,4-Addition mehrere konstruierbar sind.

Silbersalz. 0,0762 g Subst.: 0,0171 g Ag.

$C_{26}H_{25}O_2Ag$ Ber. Ag 22,6 Gef. Ag 22,44.

II. Nr. 4. 1,4-Dibenzyl-butadien-(1,3).[3]) 100 ccm 0,078 n-Lösung, 0,80 g Kohlenwasserstoff (0,5 Mol). Sofortiger Farbumschlag nach schmutzig braun, gleichfarbige Abscheidung. Sofortige Aufarbeitung. Ausbeute 0,98 g Säure = 78 Proc. der auf *Disubstitution* ber. Theorie. Die krystalline, rohe Säure wird mit kaltem Äther verrieben und abgesaugt, dann aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt dann noch unscharf bei 240—242°. Da mehrere Stereoisomere möglich sind, wurde bei der kleinen Menge darauf verzichtet, irgendein reines Individuum aus dem offensichtlich vorliegenden Gemisch herauszuarbeiten.

1,6-Diphenyl-hexadien-(2,4)-dicarbonsäure-(1,6). Auf Grund der Analyse ist vermutlich auch eine kleine Menge der aus einem Monosubstitutionsprodukt entstandene Säure vorhanden.

Silbersalz. 10,174 mg Subst.: 3,995 mg Ag.

$C_{20}H_{16}O_4Ag_2$ Ber. Ag 40,2 Gef. Ag 39,4.

[1]) a. a. O. S. 101. [2]) Ziegler u. Bähr, a. a. O.

[3]) Kuhn u. Winterstein, Helv. 11, 131 (1928).

Digitized by Google

Weder *1,1-Diphenyl-äthyl-kalium-(I)*[1]), *1,1,2-Triphenyl-äthyl-kalium-(I)*[2]), noch auch *Triphenyl-methyl-natrium* setzten sich mit asym. Diphenyl-äthylen um. Selbst bei 100° im Einschlußrohr war zwischen Triphenylmethyl-natrium und Stilben keine Umsetzung zu erreichen. In allen Fällen isolierte man nach der Reaktion mit CO_2 die der alkaliorganischen Verbindung entsprechenden Carbonsäure.

B. Versuche mit Lithium-alkylen.

Herstellung und Analyse von Lösungen der Lithium-alkyle (H. Kleiner).

Bei der Herstellung der Lösungen der *Lithiumalkyle* aus *Quecksilberalkylen* und *Lithium-metall* verfuhren wir im wesentlichen nach Schlenk und Holtz.[3]) Wir fanden es für zweckmäßig, ein Reaktionsgefäß nach Fig. 2 zu nehmen, das während der Umsetzung in einem kleinen Thermostaten auf 60° erhitzt wird und mit einem Quecksilberverschluß versehen ist. An einem der Hähne ist eine, im allgemeinen verschlossene Stickstoffleitung angesetzt, die es gestattet, bei etwa eintretendem Unterdruck Stickstoff in die Apparatur zu lassen. Das zur Reaktion notwendige *Lithium* pressen wir auf einer nicht zu engen, kräftigen Presse in Drahtform direkt in das mit Stickstoff gefüllte Gefäß. So bleibt die Metalloberfläche stets blank, während sie sonst leicht schwarz anläuft. Das Pressen ist etwas mühsam, geht aber glatt. Das als Lösungsmittel dienende *Benzol* wird vorher in der oben beschriebenen Weise von *Benzophenon-natrium* in die Reaktionsröhre abdestilliert. Die besondere Form der Röhre gestattet es, die Reaktion durch Probenahme (Alkalititration) zu verfolgen, wodurch man wesentlich an Zeit sparen kann. Außerdem ist der in der Röhre verbleibende *Lithiumdraht* nach dem Aufbrauchen eines Ansatzes sofort wieder für eine neue Charge verwendbar. Wir stellen so im allgemeinen recht konz. Lösungen der *Lithiumalkyle* (soweit möglich), etwa 2 normale her und verdünnen sie zu Versuchen zweckentsprechend, was die Bürette des Vorratsgefäßes sehr erleichtert.

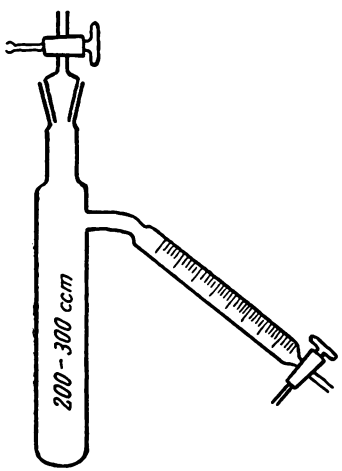


Fig 2.

[1]) Ziegler u. Schnell, A. **437**, 242 (1924).
[2]) Ebenda, S. 249.
[3]) B. **50**, 272 (1917).

Digitized by Google

Die meisten Versuche wurden mit *Lithium-n-butyl* ausgeführt. Es geschah dies, um das Arbeiten mit leicht flüchtigen *Quecksilber-dialkylen* nach Möglichkeit zu umgehen. Die wie oben angegeben durchgeführte Herstellung des *Lithium-butyls* erfordert bei einem Ansatz von 30 g *Quecksilber-dibutyl*, 110 ccm reinem *Benzol* und 10 g *Lithium*-draht eine Erhitzungsdauer von 24—30 Stunden.

Die *Wertbestimmung* der Lösungen bereitete zunächst einige Schwierigkeiten, da sich die einfachen *Lithiumalkyle* in der Kälte mit *Brombutyl* nur äußerst langsam umsetzen — es dauert Stunden, bis man überhaupt Spuren abgespaltenen Halogens nachweisen kann — und da außerdem gerade in *benzolischen* Lösungen die Zersetzungsprodukte besonders leicht kolloidal gelöst bleiben, eine einfache Titration des Alkalis nach dem Zersetzen mit Wasser also besonders leicht fehlerhaft werden konnte. Erst nachdem der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit von *Lithium* in Verbindungen des Typ 2 und solchen des Typ 3 erkannt war, ließ sich die Schwierigkeit leicht meistern.

Zur Analyse der Lösungen einfacher *Lithiumalkyle* versetzt man die Lösung mit einer ausreichenden Menge *Butyl-bromid* und trägt dann unter Umschütteln in kleinen Portionen *Quecksilber-dibenzyl* ein. Hierbei bildet sich *Lithiumbenzyl*, das mit dem *Brombutyl* schnell reagiert. Man kann es beim Eintragen der Quecksilberverbindung vorübergehend als gelbe Schliere entstehen sehen. Das Ausbleiben dieser Erscheinung zeigt den Endpunkt der Operation an. Das umgekehrte Verfahren, zuerst Zugabe von *Quecksilber-dibenzyl* und dann erst von *Butyl-bromid*, empfiehlt sich nicht, da so das *Lithiumbenzyl* schmierig ausfällt und sich nur schwer mit der Halogenverbindung umsetzt. Im übrigen wird genau so verfahren, wie es oben bei der Wertbestimmung der Lösung des *Phenyl-isopropyl-kaliums* angegeben ist. Man findet hier meist etwas mehr freies Alkali als dort, weil die Zersetzungsprodukte in *Benzol* leicht als feinste Suspension schweben bleiben, während sie sich in Äther rasch absetzen.

Reaktionen der Lithiumalkyle in benzolischer Lösung (H. Kleiner).

1. *Lithium-butyl und asym. Diphenyl-äthylen.* Die Erscheinungen, die man bei der Reaktion dieser beiden Substanzen beobachtet, sind im allgemeinen Teil beschrieben. Nach

Digitized by Google

mehrtägigem Stehen leitete man Kohlendioxyd in die Lösung ein und isolierte die Säure. Nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit wird die zunächst zähe ausfallende Substanz nach einigem Stehen fest. Aus Benzin (70—80°) farblose prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 104—105°. Daß hier die *α,α-Diphenyl-heptylsäure* (XXId) vorliegt, beweist die folgende Synthese.

Vergleichspräparat. a) *α,α-Diphenyl-n-hexylalkohol* (XXIa). Hergestellt aus dem Ester synthetischer *Capronsäure* (aus *Butylbromid* und *Na-Malonester*) mit 3 Mol. *Magnesium-brombenzol.* Zersetzung mit Chlorammoniumlösung, Wasserdampfdestillation. Der ölige Destillationsrückstand wurde in der Hauptsache direkt weiterverarbeitet. Ein Rest erstarrte nach einiger Zeit. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 46,5—47,5° aus Petroläther.

3,140 mg Subst: 9,730 mg CO_2, 2,420 mg H_2O

$C_{18}H_{22}O$ Ber. C 85,04 H 8,6 Gef. C 84,51 H 8,62.

b) *(α,α-Diphenyl-n-hexyl)-methyläther* (XXIb). Verätherung des rohen Alkohols mit *Methylalkohol* und *Schwefelsäure* nach Ziegler und Schnell.[1]) Farblose Krystalle vom Schmelzp. 58°.

4,090 mg Subst.: 3,63 mg AgJ.

$C_{18}H_{21}OCH_3$ Ber. OCH_3 11,6 Gef. OCH_3 11,7.

c) *α,α-Diphenyl-heptylsäure* (XXId). Spaltung des Äthers mit *Kalium-Natrium* in der mehrfach zitierten Weise. Die Säure hat die oben angegebenen Eigenschaften und gibt im Gemisch keine Schmelzpunktsdepression.

Silbersalz. 0,2030 g Subst.: 0,0560 g Ag.

$C_{19}H_{21}O_2Ag$ Ber. Ag 27,73 Gef. Ag 27,78.

2. *Reaktionskinetik der Anlagerung verschiedener Lithiumalkyle an asym. Diphenyl-äthylen.*

Die Reaktion wurde in einer Stickstoffröhre nach Fig. 2 ausgeführt. Man arbeitete mit äquimolaren Mengen der beiden Reaktions-Partner. Die Menge des *Diphenyl-äthylens* war durch den Inhalt einer Ampulle gegeben. Die *Lithiumalkyl-Lösung*, aus dem Vorratsgefäß entnommen und mit trocknem und luftfreiem Benzol verdünnt, wurde zunächst in etwas größerer Menge, als benötigt, hergestellt. Nach nochmaliger Wertbestimmung goß man so viel aus dem Gefäß heraus, daß die dem Kohlenwasserstoff äquivalente Menge gerade im Reaktionsgefäß zurückblieb. Dann wärmte man im Thermostaten auf 50° an, ließ den Kohlenwasserstoff zufließen und notierte gleichzeitig die

[1]) A. 437, 240 (1924)

Digitized by Google

Zeit. Von Zeit zu Zeit entnahm man unter peinlichem Luftabschluß je 10 ccm der Lösung, gab *Butyl-bromid* zu, wartete die nach einigen Augenblicken eintretende Entfärbung ab, schüttelte mit Wasser durch und bestimmte freies Alkali und Brom. Die Summe beider muß stets gleich sein (Gesamtgehalt + Zersetzungsprodukte), wodurch man eine gewisse Kontrolle hat. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$k = \frac{x}{t.(a - x).a}$$

wegen der Äquivalenz der Reaktionsteilnehmer. Die Zeit wurde in Stunden gerechnet. Die Zahlen der Tabellen sind als Normalitäten der Reaktionslösung gerechnet. Unter „*Bromtiter*" findet man die Normalität des Reaktionsprodukts (Li-verbindung vom Typ 2), die für den Fortschritt der Umsetzung maßgebend ist.

Lithiumäthyl.

Zeit	Alkalititer	Bromtiter (x)	Summe	K
0	0,069*)	0,151 (a)**)	0,220	—
1	0,174	0,030	0,204	1,64
2	0,159	0,050	0,209	1,64
3	0,146	0,065	0,211	1,67
4	0,134	0,071	0,205	1,47
5	0,125	0,080	0,205	1,49
			Mittel	1,5—1,6

Lithiumpropyl.

Zeit	Alkalititer	Bromtiter (x)	Summe	K
0	0,042*)	0,082**)	0,124	—
1	0,1095	0,0185	0,128	3,5
2	0,0981	0,0295	0,128	3,4
3	0,0894	0,0370	0,126	3,4
4	0,0820	0,0430	0,125	3,4
5	0,0782	0,0475	0,126	3,4
6	0,0717	0,0505	0,122	3,3
7	0,0700	0,0530	0,123	3,2
			Mittel	3,4

*) Zersetzungsprodukte.

**) Anfangskonzentration mit *Quecksilberbenzyl* bestimmt.

Digitized by Google

Lithiumbutyl.

Zeit	Alkalititer	Bromtiter (x)	Summe	K
0	0,045*)	0,073**)	0,118	—
1	0,116	0,012	0,128	2,7
2	0,109	0,021	0,130	2,8
3	0,100	0,028	0,128	2,7
4	0,091	0,033	0,124	2,8
5	0,092	0,038	0,130	2,9
6	0,084	0,041	0,125	2,9
7	0,083	0,043	0,126	2,8
				Mittel 2,8

*) Zersetzungsprodukte.

**) Anfangskonzentration mit *Quecksilberbenzyl* bestimmt.

Das Schwanken der unter „Summe" angeführten Kontrollzahlen erklärt sich aus kleinen Inhomogenitäten der Lösung. Der Gehalt an Zersetzungsprodukten läßt sich übrigens, wie spätere Versuche, auf die hier nicht eingegangen werden kann, zeigten, wesentlich herabdrücken.

Versuche in ätherischer Lösung (O. Schäfer).

1. *Beständigkeit der Lithiumalkyle in ätherischer Lösung.*

Zur Prüfung der Beständigkeit der *Lithiumalkyle* gegenüber Äther stellte man sich durch Verdünnen einer etwa 1,7 n-Lösung von *Lithiumbutyl* in *Benzol* mit *Äther* (Vorbehandlung vgl. oben) eine Lösung von etwa 0,15 n. her. Man bestimmte von Zeit zu Zeit das organisch gebundene *Lithium* nach dem oben angegebenen Verfahren, daneben das freie Alkali der Zersetzungsprodukte (*Lithiumäthylat*). Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, nimmt der Titer des freien Alkalis zu, der des organisch gebundenen (*Bromtiter*) ab. Die Summen bleiben gleich. Die Titer sind auf Normalitäten der ätherischen Lösung berechnet. Vor jeder Bestimmung wurde gemischt.

Zeit (Stunden)	freies Alkali	organisch gebundenes Alkali	Summe
0,33	0,025 [1])	0,156	0,181
2,33	0,025 [1])	0,156	0,181
4,33	0 034	0,153	0,187
24	0,071	0,111	0,182
32	0,086	0,093	0,179
48	0,125	0,053	0,178

[1]) Im wesentlichen wohl primäre Zersetzungsprodukte.

Digitized by Google

Die Lösungen sind also praktisch etwa 3—4 Stunden lang ohne wesentliche Titeränderung haltbar.

2. *Additionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe.*

a) asym. *Diphenyl-äthylen.* Läßt man in die wie oben bereitete ätherische Lösung von *Lithium-butyl* die berechnete Menge des Kohlenwasserstoffs einfließen, so erwärmt sich die Lösung sofort und wird intensiv orangerot. Eine nach 10 Minuten durchgeführte Bestimmung des nach Typ 2 (gefärbte Li-verbindung!) gebundenen Metalls ergab, daß die Reaktion praktisch beendet war.

b) *Stilben.* Die verwandte Lösung war etwa 0,15 bis 0,18 n. Die anfangs farblose Lösung wird zunächst gelb, dann allmählich immer tiefer gelbrot.

Den zeitlichen Verlauf der Addition gibt folgende Zusammenstellung wieder. (Bestimmung des *Lithiums* vom Typ 2 im Additionsprodukt neben dem vom Typ 3 im *Lithiumbutyl* mit *Brombutyl* wie in den oben beschriebenen exakten reaktionskinetischen Messungen.) (Titer wieder in *Normalitäten* der Reaktionslösung.)

3,8 g *Stilben*, 125 ccm 0,179 n-Lösung.

Zeit (Stunden)	Alkalititer	Bromtiter	Summe
0	0,060*)	0,179**)	0,185
0,16	0,132	0,053	0,185
1,25	0,081	0,103	0,184
2,33	0,077	0,111	0,188
17,33	0,060	0,120	0,180

*) Zersetzungsprodukte.
**) Mit *Quecksilber-dibenzyl* bestimmter Anfangswert.

Die Werte werden gegen Schluß der Tabelle konstant. Der hier vorhandene ziemlich hohe Wert des freien Alkalis rührt natürlich von der Zersetzung des *Lithium-butyls* durch Äther her, die sich nach Stunden bemerkbar macht.

In den von den Bestimmungen verbleibenden Rest der Lösung leitete man Kohlendioxyd ein und isolierte die Säure. Die *α,β-Diphenyl-n-heptyl-säure* $HO_2C.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).C_4H_9$ schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig bei 102°.

4,030 mg Subst.: 11,975 mg CO_2, 2,745 mg H_2O.

$C_{19}H_{22}O_2$	Ber.	C 80,8	H 7,8
	Gef.	„ 80,7	„ 8,05.

Digitized by Google

II. Zur Kenntnis der Schlenkschen Addition von Alkalimetallen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe;

von *K. Ziegler*, *H. Colonius* und *O. Schäfer*.

Für den Verlauf der Addition von *Alkalimetallen* an *ungesättigte Kohlenwasserstoffe* hat Schlenk[1]) zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten aufgefunden. Entweder, es treten zwei Atome des Metalls an ein Molekül des Kohlenwasserstoffs, wie es der Fall ist beim *Tetra-phenyl-äthylen*

$$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2 + 2\,Na = (C_6H_5)_2\underset{Na}{C}\,.\,\underset{Na}{C}(C_6H_5)_2$$

oder es reagiert unter Verdoppelung des Moleküls nur ein Metallatom mit jedem Molekül der ungesättigten Komponente, wie man es etwa beim asymmetrischen *Diphenyl-äthylen* beobachten kann:

$$2\,(C_6H_5)_2\overset{1}{C}:\overset{2}{C}H_2 + 2\,Na \longrightarrow \underset{I}{(C_6H_5)_2\underset{Na}{C}\,.\,CH_2\,.\,\underset{Na}{CH_2}\,.\,C(C_6H_5)_2}\ \underset{II}{}$$

$$2\,(C_6H_5)_2\underset{Na}{C}\,.\,CH_2-$$

III

Eine sehr naheliegende und plausible Erklärung für diesen letzten Reaktionsverlauf sieht Schlenk darin, daß lediglich ein mit *Arylen* (oder Doppelbindungen) verknüpftes ungesättigtes Kohlenstoffatom geneigt sein soll, *Alkali*-metallatome aufzunehmen. Danach würde es bei der Einwirkung von *Natrium* auf asymmetrisches *Diphenyl-äthylen* primär zur Bildung von Radikalen der Formel III kommen, die sich dann paarweise zur Verbindung II zusammenschlössen.

So einleuchtend diese Erklärung im Falle des asymmetrischen *Diphenyl-äthylens* erscheint, so unbefriedigend ist

[1]) B. 47, 473 (1914). — Schlenk u. Bergmann, A. 463, 3, 4 (1928).

Digitized by Google

sie, wenn man versucht, mit ihrer Hilfe das Verhalten auch nur der nächsten Homologen des asymmetrischen *Diphenyl-äthylens* gegenüber Alkalimetallen zu deuten.

Nach der eben erläuterten Auffassung von Schlenk ist das einzelne, mit den beiden *Phenylen* verknüpfte Kohlenstoffatom 1 des *Diphenyl-äthylens* das treibende Moment der ganzen Reaktion. Das Kohlenstoffatom 2 spielt demgegenüber mehr eine Statistenrolle. Es tritt erst bei der von der Addition des Alkalimetalls unabhängigen *Sekundärreaktion* der *Molekülverdoppelung* in Funktion.

Es ist nun sehr auffällig, daß gleichwohl Substituenten, die an dieses scheinbar nebensächliche Kohlenstoffatom 2 herantreten, die ganze Additionsfähigkeit des asymmetrischen *Diphenyl-äthylens* entscheidend beeinflussen können. Die Kohlenwasserstoffe IV–VI beispielsweise zeigen, wie Schlenk und Bergmann[1]) kürzlich mitteilten, eine gegenüber dem Alkalimetall ganz auffallend verringerte Reaktionsfähigkeit, und eine Molekülverdoppelung analog dem Reaktionsverlauf beim Grundkörper ist hier nicht zu beobachten.

Dieser offensichtliche Widerspruch veranlaßt die beiden genannten Autoren diesen und anderen Kohlenwasserstoffen isomere Formeln zuzuschreiben, in denen die Doppelbindungen weiter von den *Phenylen* entfernt stehen (VII bis IX):[2])

IV $(C_6H_5)_2C:CH.CH_3$ VII $(C_6H_5)_2CH.CH:CH_2$

V $(C_6H_5)_2C:C(CH_3)_2$ VIII $(C_6H_5)_2CH.C(CH_3):CH_2$

VI $(C_6H_5)_2C:CH.CH_2.C_6H_5$ IX $(C_6H_5)_2CH.CH:CH.C_6H_5$.

Sie führen als Beweis an, daß bei der (sehr langsam erfolgenden) Einwirkung von Alkalimetallen auf die Kohlenwasserstoffe V bzw. VIII und VI bzw. IX anscheinend *Substitutionsprozesse*[3]) stattfinden, die in der Tat besser mit den an zweiter Stelle genannten Formeln in Einklang zu

[1]) A. a. O. S. 33 ff., 46 ff.

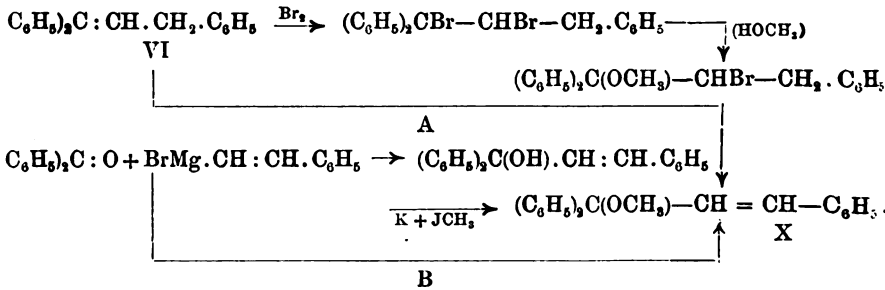
[2]) Unsere folgenden Ausführungen gelten natürlich nicht nur für die hier genannten Beispiele, sondern auch für die übrigen, in diese Gruppe gehörenden, von Schlenk und Bergmann untersuchten Substanzen.

[3]) A. a. O. S. 37 u. a.

Digitized by Google

bringen wären. Weiter geben sie an, daß in der Literatur keine Reaktionen zu finden seien, die gegen die neue Formulierung der fraglichen Kohlenwasserstoffe sprächen.

Hier vermochten wir nun den beiden Autoren keinesfalls zu folgen. Denn die von ihnen angestellten Experimente können der ganzen Art ihr Ausführung nach nicht einwandfrei entscheiden, ob es sich hier wirklich um *glatte* Substitutionen handelt, und außerdem trifft auch die zweite Angabe von Schlenk und Bergmann nicht zu. Gegen die neue Formulierung sprachen die schon in der vorigen Arbeit angeführten energetischen Gründe, dagegen sprach das uns schon beim Erscheinen der Arbeit von Schlenk und Bergmann wohlbekannte *refraktometrische* Verhalten des Kohlenwasserstoffs V[1]), das zusammen mit dem einer großen Anzahl von anderen ähnlichen Kohlenwasserstoffen in einer außerordentlich gründlichen spektrochemischen Studie von K. v. Auwers[2]) neuerdings zur Widerlegung der Schlenkschen Ansicht angeführt worden ist.



Dagegen sprachen Reaktionen, die der eine von uns vor einigen Jahren zusammen mit Richter und Schnell[3]) mit dem *Diphenyl-benzyl-äthylen* (VI) ausgeführt hat. Sie bestehen in einer Verknüpfung dieses Kohlenwasserstoffs mit dem *Methyl-äther* des *Diphenyl-styryl-carbinols* (X) auf dem Wege A und gleichzeitiger Synthese des Äthers (X) auf dem seine Konstitution sicherstellenden Wege B. Die Identität der Endprodukte ist nur möglich, wenn dem Aus-

[1]) Dissertation von K. Richter, Beiträge zur Kenntnis mehrfach aryl-substituierter Propylenderivate, Marburg, 1925, S. 17.

[2]) B. 62, 693 (1929). [3]) A. 443, 161 (1925).

Digitized by Google

gangsmaterial des Weges A die Formel (VI) zugewiesen wird, Formel IX ist hiernach ganz ausgeschlossen.

Dieser Beweis ist deshalb besonders wertvoll, weil ein *refraktometrischer* Entscheid, wie ihn v. Auwers für zahlreiche andere der von Schlenk angeführten Kohlenwasserstoffe beigebracht hat, in diesem einen Falle nicht durchzuführen ist.

An der Konstitution der Homologen des asymmetrischen *Diphenyl-äthylens* war daher nicht zu zweifeln. Es blieb die sehr auffällige Tatsache bestehen, daß eine scheinbar geringfügige Substitution des *1,1-Diphenyl-äthylens* am Kohlenstoffatom 2 die ganze Reaktionsfähigkeit gegenüber Alkalimetall nicht nur in einer zunächst noch nicht näher bekannten Weise verändert, sondern vor allen Dingen auch ganz gewaltig herabsetzt.

Wollte man mit Schlenk und Bergmann als richtig unterstellen, daß es sich bei der Einwirkung von Alkalimetall auf die Homologen des asymmetrischen *Diphenyl-äthylens* und ähnliche Kohlenwasserstoffe um *Substitutions*reaktionen handelte, so müßte man entweder annehmen, daß die Substitution direkt im ursprünglichen Kohlenwasserstoff stattfände, so daß dem Reaktionsprodukt etwa aus V die Formel $(C_6H_5)_2C:C(CH_3)CH_2Me$ zukommen würde, oder daß eine *Tautomerie* im Sinne IV $\rightleftharpoons$ VII, V $\rightleftharpoons$ VIII und VI $\rightleftharpoons$ XI vorläge. Die erste Annahme war sehr unwahrscheinlich, da selbst Kohlenwasserstoffe wie *Fluoren* und *Inden* erst unter energischen Bedingungen durch Alkalimetalle substituiert werden, die zweite schien zunächst plausibel. Sie verlor aber an Reiz, als es sich, wie in der vorangehenden Arbeit bewiesen, zeigte, daß die angegebenen Kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung von *Alkalimetallalkylen* eine solche Tautomerie keineswegs an den Tag legen.

Bei dieser Lage der Dinge schien es uns geboten, kritisch an die Grundlage der Schlenkschen Auffassung vom Verlauf der Addition von Alkalimetallen an Kohlenwasserstoffe vom Typus des asymmetrischen *Diphenyl-äthylens* heranzugehen. Es mußte möglich sein, von dieser Reaktion

Digitized by Google

eine Auffassung zu entwickeln und zu stützen, der sich so nahe verwandte Kohlenwasserstoffe, wie sie der genannte und seine nächsten Homologen sind, in gleicher Weise einfügten.

Nach den Erfahrungen, die beim Studium der Einwirkung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf *Alkalimetall-alkyle* gewonnen wurden (vgl. die vorangehende Arbeit), verdichtete sich eine Mutmaßung zur Gewißheit, die dem erstgenannten von uns bald nach der Entdeckung der Addition von *Alkalimetallalkylen* an ungesättigte Kohlenwasserstoffe kam, und die er auch schon gelegentlich noch vor genauerem Bekanntwerden der Arbeiten von Schlenk und Bergmann ausgesprochen hat.[1])

Das oben gegebene Schlenksche Schema ist nicht der einzig mögliche Reaktionsverlauf, der zur Bildung der *Dinatriumverbindung* (II) aus dem *Diphenyl-äthylen* führen kann. Vielmehr ist nach den neu gewonnenen, in der vorigen Arbeit niedergelegten Ergebnissen auch folgendes Reaktionsschema denkbar.

Das *Diphenyl-äthylen* reagiert zunächst mit 2 Atomen des *Alkalimetalls* (Phase 1). In der entstehenden *Dinatrium*-verbindung (XI) ist nach den in der vorigen Arbeit gegebenen Regeln das Na-Atom 1 wegen der Nachbarschaft zweier *Phenyle* gegenüber dem überschüssigen *Diphenyl-äthylen* nicht mehr reaktionsfähig, wohl aber das Metallatom 2, da es dem Typ 1 (einfache *Alkalialkyle* ohne Nachbarschaft von *Phenylen* zum Metall) der vorigen Arbeit entspricht. Es wird daher nach allen bisherigen Erfahrungen diese *Dinatrium*verbindung (XI) sich an ein Molekül des überschüssigen *Diphenyl-äthylens* addieren müssen (Phase 2). So entsteht gleichfalls die *Dinatrium*-verbindung II bzw. XII.

$$(C_6H_5)_2\dot{C}\cdot\dot{C}H_2 + H_2C:C(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2\dot{C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot\dot{C}(C_6H_5)_2\cdot$$

$$\underset{1}{Na}\quad \underset{2}{Na^*} \qquad\qquad Na \qquad\qquad Na$$

XI XII

[1]) Diskussionsbemerkung zum Vortrag von E. Bergmann vor dem oberrhein. Bezirksverein des *Vereins Deutscher Chemiker* zu *Mannheim* am 28. April 1928.

Digitized by Google

Dabei ist unter den von Schlenk angewandten Versuchsbedingungen eine Isolierung des Zwischenprodukts natürlich gänzlich unmöglich. Die Addition des *Alkalimetalls* spielt sich ja nur an der Metalloberfläche ab, und es ist trotz formalen Überschusses des *Alkalimetalls* tatsächlich bis zum Schluß der Reaktion unverändertes asymmetrisches *Diphenyl-äthylen* in der Lösung vorhanden. Da die Additionen aller bisher untersuchten *Alkalimetallalkyle* an asymmetrisches *Diphenyl-äthylen*, sofern sie überhaupt eintreten, in ätherischer Lösung mit der größten Schnelligkeit verlaufen, wird die an der Metalloberfläche in den Äther gehende Verbindung (XI) sofort vom *Diphenyl-äthylen* abgefangen werden, so daß sich genau wie bei Schlenk nur (XII) wird nachweisen lassen.

Diese neue Auffassung ist zunächst eine Hypothese, die gegenüber der Grundannahme von Schlenk ihre Berechtigung erst zu beweisen hat. Dies gelingt, wie wir glauben, in jeder Weise.

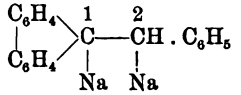
1. Die Herabminderung der Additionsfähigkeit des asymmetrischen *Diphenyl-äthylens* nach der Einführung von Methylgruppen, die auf Grund der Vorstellung von Schlenk schwer verständlich war, findet jetzt eine völlig klare Deutung. Handelt es sich um die primäre Reaktion der ganzen Doppelbindung und nicht nur um die eines einzelnen Kohlenstoffatoms, so wird die Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung abhängig sein von der Substitution auf *beiden* Seiten. Bei der aus vielen Erscheinungen bekannten antagonistischen Wirkung der *Aryle* und *Alkyle* ist anzunehmen, daß die Aktivität der Doppelbindung gegenüber dem Alkalimetall so, wie sie durch *Aryle* erhöht, durch *Alkyle* abgeschwächt werden kann.

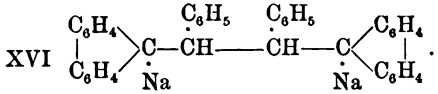
2. Nach Schlenk und Bergmann tritt die *Molekülverdoppelung* unter dem Einfluß von *Natrium* nicht nur beim asymmetrischen *Diphenyl-äthylen*, sondern auch bei einer Reihe von Substanzen ein, die an sich eigentlich 2 Atome *Natrium* auf ein Molekül des Kohlenwasserstoffs aufnehmen sollten. So addiert das *Triphenyl-äthylen* zwei Atome des *Alkalimetalls* zu XIV. Das ganz analog gebaute *Benzal-*

Digitized by Google

fluoren reagiert analog dem asymmetrischen *Diphenyl-äthylen* und gibt XVI.

XIV $(C_6H_5)_2CNa \cdot NaCH \cdot C_6H_5$

XV 

XVI 

Schlenk und Bergmann[1]) erklären dies durch die Annahme, daß im Falle des *Benzalfluorens* das Kohlenstoffatom 1 mit wesentlich größerer Geschwindigkeit das Metall addierte, als das Kohlenstoffatom 2, während beim *Triphenyl-äthylen* die beiden entsprechenden Geschwindigkeiten einander mehr gleich sein sollen, und ähnliches soll auch in anderen Fällen gelten.

Wir schließen aus diesem Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe, daß das *Benzalfluoren* die Zwischenverbindung (XV) zu addieren vermag, das *Triphenyl-äthylen* die Verbindung (XIV) nicht. Wir befinden uns damit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorangehenden Arbeit: *Benzalfluoren* addierte *Phenyl-isopropyl-kalium*, *Triphenyl-äthylen* nicht. Man kann das Verhalten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gegenüber dem *Phenyl-isopropyl-kalium* geradezu als Modell der Sekundärreaktion der Schlenkschen Alkalimetalladdition betrachten. Es gelingt dann, entsprechend dem *modellmäßigen* der Betrachtungsweise zwar nicht immer, aber in den meisten Fällen den Gesamtverlauf der Schlenkreaktion richtig vorauszusagen.[2])

3. Dies können wir sofort am Beispiel der Reaktion des asymmetrischen *Diphenyl-dimethyl-äthylens* (V), mit dem wir in erster Linie experimentiert haben, mit Alkalimetall bestätigen.

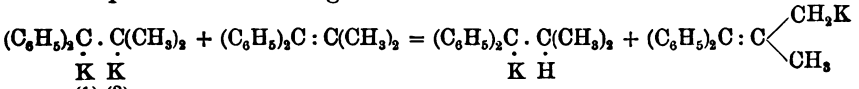
Das *primäre Additionsprodukt* muß die *Kalium-verbindung* (XVII) sein. Sie entsteht in einer Lösung, die dauernd

[1]) A. a. O. S. 40.

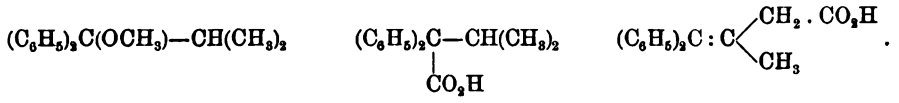
[2]) Auch in anderen Fällen laufen Addition von Alkalimetallalkylen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Molekülverdoppelung parallel.

Digitized by Google

überschüssiges *Diphenyl-dimethyl-äthylen* enthält. Was wird eintreten? Eine Addition wie im Falle des asymmetrischen *Diphenyl-äthylens* unter Bildung eines Doppelmoleküls offenbar nicht, denn wie wir in der vorangehenden Arbeit bei den Reaktionen des *Phenyl-isopropyl-kaliums* gesehen haben, zeigt der Kohlenwasserstoff keine Neigung zur Addition von *Alkalimetallalkylen.* Daher wird jetzt die *zweite* der dort beschriebenen *Reaktionsmöglichkeiten* eintreten. Das durch keinerlei Nachbarschaft von *Phenylen* geschützte *Kaliumatom* 2 wird durch Wasserstoff ersetzt werden und in ein zweites Molekül des Kohlenwasserstoffs als Substituent eintreten entsprechend dem folgenden Reaktionsschema:



XVII XVIII XIX



XX XXI XXII

Es wird sich also tatsächlich ein *Substitutions*produkt des *Diphenyl-dimethyl-äthylens* durch Alkalimetall bilden, aber dieses ist weder das alleinige Ergebnis der Reaktion, noch entsteht es direkt bei der Primärreaktion, noch hat es die von Schlenk und Bergmann angegebene Konstitution.

Das nach Anstellung dieser Überlegung ausgeführte Experiment beweist ihre Richtigkeit. Sukzessive Behandlung des genannten Kohlenwasserstoffs mit *Kalium-natrium*legierung und Kohlensäure lieferte uns ein Säuregemisch, aus dem eine Säure vom Schmelzp. 168—169° spontan auskrystallisierte. Sie ist identisch mit einem aus dem *Methyläther* (XX) über die Kaliumverbindung hergestellten Präparat, es kann sich also hier nur um die Säure (XXI) handeln, die der Kaliumverbindung (XVIII) entspricht. Die Isolierung einer zweiten Säure glückte uns durch einen Kunstgriff. Sie schmilzt bei 103—105° und ist identisch mit der in der vorigen Arbeit beschriebenen Säure (XI,

Digitized by Google

X = CO_2H), die aus *Diphenyl-dimethyl-äthylen* unter dem Einfluß von *Phenyl-isopropyl-kalium* und Kohlensäure entsteht. Es ist dort schon bewiesen worden, daß für diese Substanz lediglich Formel (XXII) in Betracht kommt. Wir können mit einer Bestimmtheit, wie sie bei präparativen Versuchen überhaupt erreicht werden kann, sagen, daß die beiden Säuren die einzigen Reaktionsprodukte sind, und daß sie sich in gleicher Menge bilden.

Es sei an dieser Stelle gestattet, noch einige Worte zu den Versuchen von Schlenk und Bergmann mit dem asymmetrischen *Diphenyl-dimethyl-äthylen*[1]) zu sagen. Wir müssen zunächst anerkennen, daß die Klärung der Verhältnisse unter den von diesen Autoren angewandten Versuchsbedingungen außerordentlich schwierig sein mußte, da die gegen Alkalimetall sehr resistenten Kohlenwasserstoffe vom Typus des genannten nur mit der von uns bevorzugten *Kalium-natrium*-legierung schnell genug reagieren. Auch das sonst sehr brauchbare Lithium bewährt sich hier schlecht. Die Gefahr, die in der Selbstentzündlichkeit von *Kaliumpulver* und der *Kaliumlegierung* liegt, wird von Schlenk und Bergmann überschätzt. Abgesehen von einigen kleinen unbedeutenden Entflammungen sind bei der jetzt jahrelangen Beschäftigung des einen von uns mit der *Kalium-natrium-legierung* keinerlei ernstere Unglücksfälle vorgekommen. Wir sehen daher keinen Grund, die Verwendung dieses äußerst wirksamen Reagenses etwa einzuschränken oder uns der Warnung der genannten Autoren anzuschließen.[2])

Im übrigen haben Schlenk und Bergmann bei ihren Versuchen mit dem eben besprochenen Kohlenwasserstoff eines der beiden Reaktionsprodukte (XVIII) und (XIX) in Händen gehabt, ohne jedoch seine Konstitution zu erkennen, und zwar handelt es sich um das Substitutionsprodukt (XIX). Die beiden Forscher führten die in ihrem Falle erhaltene *Lithium*-verbindung mit *Phenylsenföl* in das *Thioanilid* einer Säure über, das nach 2 maligem Umkrystallisieren bei 161° schmolz. Um zu entscheiden, ob hier das *Thioanilid* der Säure (XXI) oder (XXII) vorgelegen hatte — die geringe Differenz im Wasserstoffgehalt ist analy-

---

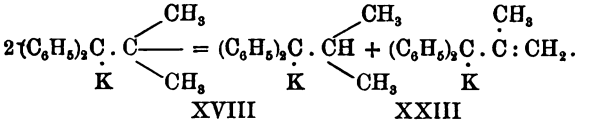
[1]) A. a. O. S. 47, 48.

[2]) Selbstverständlich wird man die nötigen Vorkehrungen treffen, daß eine etwaige Entflammung harmlose Folgen haben muß. Wir befördern das Kaliumpulver bzw. die Legierung mit Äther zusammen mittels eines kräftigen Schwunges möglichst vollständig auf einmal durch einen weiten Trichter in die Stickstoffröhre, deren zweiter Ansatz gleichzeitig völlig offen ist. So ist uns nie irgendeine Entzündung vorgekommen.

Digitized by Google

tisch schlecht nachweisbar, zudem stimmen die Analysen von Schlenk und Bergmann eher auf das an Wasserstoff reichere *Anilid* — stellten wir beide *Thioanilide* her. Das der Säure (XXII) schmilzt wie das der beiden Autoren bei 161°, das andere bei 144—145°. Dieses erwies sich als wesentlich leichter löslich als das erste, so daß es bei Schlenk und Bergmann, wo es natürlich auch entstanden sein muß, offenbar beim mehrmaligen Umkrystallisieren in den Mutterlaugen verblieben ist.

Das oben beschriebene Ergebnis der näheren Untersuchung der Einwirkung von *Alkalimetall* auf *Diphenyl-dimethyl-äthylen* ist schließlich noch in einer anderen Hinsicht für die Auffassung des Mechanismus dieser Reaktion entscheidend. Die Bildung einer gesättigten und einer ungesättigten Kaliumverbindung in äquimolekularen Mengen könnte nämlich, wenn man die spezielle Konstitution der ungesättigten Hälfte der Reaktionsprodukte zunächst außer acht läßt, auch im Sinne der ursprünglichen Schlenkschen Auffassung durch die Annahme eines *Disproportionierungsvorgangs* erklärt werden, wie es folgendes Schema zeigt:



XVIII XXIII

Diese Annahme vermag jedoch nur die Bildung der gesättigten Reaktionskomponente (XVIII) richtig zu erklären. Die ungesättigte müßte die von uns widerlegte, von Schlenk und Bergmann bevorzugte Konstitution XXIII haben, wenn man nicht unmotivierte sekundäre Umlagerungen annehmen will. Lediglich die von uns vertretene Auffassung des Reaktionsverlaufs vermag daher die tatsächlichen Verhältnisse u. E. zwanglos zu erklären.

4. Die neue Auffassung ließe sich am sichersten beweisen, wenn es gelänge, beim asymmetrischen *Diphenyl-äthylen* und seinen Homologen die Zwischenprodukte vom Typus (XII) direkt zu fassen. Bei den von der Schlenkschen Schule angewandten Versuchsbedingungen — stets vorhandener Überschuß an ungesättigtem Kohlenwasserstoff auch bei noch so großem Überschuß an festem Alkalimetall — ist dies in den meisten Fällen sicher völlig unmöglich, da die Sekundärreaktionen, entweder *Addition* oder *Substitution*, viel zu schnell verlaufen. In besonderen Fällen muß es möglich sein. Immer dann, wenn man die Konstitution des Kohlenwasserstoffs so wählt, daß keine der beiden Sekundärreaktionen eintreten kann. Ein solcher

Digitized by Google

Körper ist wahrscheinlich das *1,1,3-Triphenyl-inden*[1]), ein weiterer dürfte das *1,1-Diphenyl-2-tertiär-butyl-äthylen* sein, mit dessen Synthese wir zur Zeit beschäftigt sind.

Will man auch in anderen Fällen die Zwischenprodukte des Typs (XII) nachzuweisen versuchen, so muß man sich von der Schlenkschen Arbeitsmethodik prinzipiell freimachen. Offenbar werden die Vorbedingungen für die Bildung dieser *Di-alkalimetall*-verbindungen dann gegeben sein, wenn man die von Schlenk verwandten Versuchsbedingungen umkehrt und zu einem Überschuß des Alkalimetalls vorsichtig den ungesättigten Kohlenwasserstoff zugibt. Dann ist die Möglichkeit der oben besprochenen Sekundärreaktionen auf ein Minimum beschränkt.

Dies läßt sich nicht mit *festem Alkalimetall*, sondern nur mit *Alkalimetall-lösungen* bewerkstelligen. Als einzige Lösungen kommen die in flüssigem Ammoniak in Betracht, mit denen erstmalig Schlubach Schlenksche Reaktionen durchgeführt hat.

Leider tritt bei Versuchen dieser Art eine neue Komplikation auf, die eine Isolierung der gesuchten Zwischenprodukte des Typs (XII) auch unter diesen Versuchsbedingungen verhindert. Gleichwohl verlaufen diese Versuche völlig eindeutig und für die neue Auffassung beweisend.

Es ist schon öfters darauf hingewiesen worden, daß direkte Nachbarschaft von Phenylen einen „schützenden" Einfluß auf organisch gebundenes Alkalimetall ausübt. Dieser Schutz bringt es mit sich, das nur solche *Alkalimetall-atome* bei -80^0 gegen *Ammoniak* beständig sind, die an einem mit *Phenylen* verbundenen Kohlenstoffatom stehen. Selbst dieser Schutz ist mangelhaft, setzt sich doch beispielsweise *Triphenyl-methyl-natrium* bei Zimmertemperatur glatt mit *Ammoniak* zu *Natriumamid* und *Triphenylmethan* um. Die Zwischenprodukte des Typ (XII) enthalten nun ein *völlig*

[1]) Schlenk u. Bergmann, a. a. O. S. 217, 223.*) — Auch die von diesen Autoren bei der Einwirkung von Na auf *Hydrobenzamid* beobachteten Erscheinungen deuten auf die primäre Bildung eines Zwischenprodukts nach Art des hier diskutierten hin.

*) Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. jedoch die im Juliheft der „*Berichte*" erscheinende Notiz von Ziegler u. Crössmann.

Digitized by Google

ungeschütztes Alkalimetallatom (*). Es ist daher ganz selbstverständlich, daß sich in flüssigem *Ammoniak* folgende Reaktion (C) abspielen muß:

(C) $(C_6H_5)_2\dot{C}.\dot{C}H_2 + NH_3 = (C_6H_5)_2\dot{C}.CH_3 + NH_2K$

K K* K

XII XXIV

$(C_6H_5)_2CH.CH_2.CH_2.CH(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_2\dot{C}.CH_3$

$CH_2C_6H_5$

XXV XXVI

Dem entsprechen die tatsächlichen Verhältnisse. Läßt man auf 2 At. *Natrium* oder *Kalium* in ammoniakalischer Lösung nach und nach 1 Mol asymmetrisches *Diphenyl-äthylen* einwirken, so ist das freie Alkalimetall genau nach Zugabe dieses einen Moleküls des Kohlenwasserstoffs verschwunden. Die entstandene rote Alkaliverbindung hat tatsächlich die Konstitution (XXIV), denn sie gibt mit Chlorammonium umgesetzt nur asymmetrisches *Diphenyl-äthan* und keine Spur des unter den von Schlenk angewandten Bedingungen entstehenden *1,1,4,4-Tetraphenyl-butans* (XXV), während mit *Benzylchlorid* der gut krystallisierte Kohlenwasserstoff (XXVI) gebildet wird, der auf einem seine Konstitution beweisenden Wege früher von dem einen von uns zusammen mit B. Schnell[1]) synthetisiert worden ist.

Würde man diese Reaktion auf Grund der Schlenkschen Annahme der intermediären Bildung eines Radikals $(C_6H_5)_2\dot{C}.\overset{/}{C}H_2$ zu erklären versuchen, so würde es unver-
Na
ständlich bleiben, warum hier nicht ebenso wie in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur eine *Dimerisation* der Radikale erfolgt. Zwanglos ist dagegen der neue Reaktionsverlauf aus der von uns bevorzugten Grundvorstellung heraus zu erklären.

Diese ist nun noch in einer anderen Weise nachzuprüfen. Wendet man auch in flüssigem *Ammoniak* die von Schlenk gewählten Versuchsbedingungen wieder an, d. h. läßt man auf das *Diphenyl-äthylen* allmählich in kleinen

[1]) A. **437**, 230, 244 (1924).

Digitized by Google

Portionen das Alkalimetall einwirken, so sind die Voraussetzungen der Molekülverdoppelung wieder gegeben, denn es ist in jedem Augenblick genug *Diphenyl-äthylen* da, das sich an das Zwischenprodukt (XII) addieren kann. Allerdings liegen die Verhältnisse nicht so einfach, wie bei den Versuchen in ätherischer Lösung. Denn außer dieser Addition des zweiten Moleküls *Diphenyl-äthylen* an (XII) ist jetzt auch noch die Konkurrenzreaktion (C) mit *Ammoniak* möglich. Es hängt von den Verhältnissen der Reaktionsgeschwindigkeiten ab, welche der beiden *Sekundärreaktionen* in den Vordergrund treten wird. Man wird es daher schon als Beweis für die Richtigkeit unserer Überlegungen ansehen dürfen, wenn in flüssigem Ammoniak unter den wie angegeben abgeänderten Versuchsbedingungen *überhaupt etwas* vom Schlenkschen Reaktionsprodukt entsteht.

Tatsächlich bildet sich dies so neben der auch hier als Hauptprodukt entstehenden Verbindung (XXIV) in kleinen, aber gut nachweisbaren Mengen. Aus den Mengenverhältnissen kann man schließen, daß die Zersetzung von (XII) durch *Ammoniak* schneller verläuft, als die Addition eines zweiten Mols *Diphenyl-äthylen* an (XII).

Es ist vielleicht überflüssig zu erwähnen, daß beim Arbeiten in flüssigem Ammoniak der scheinbar prinzipielle Unterschied, wie er zwischen den Reaktionen des asymmetrischen *Diphenyl-äthylens* und seiner Substitutionsprodukte in ätherischer Lösung bestand, selbstverständlich fortfällt. Der Unterschied beruhte ja auf einer Verschiedenheit der *Sekundär-reaktionen*. Da in *Ammoniak* eine neue Folgereaktion, die Zersetzung des primären Additionsproduktes durch das Lösungsmittel, vorherrscht, müssen sich beide Arten von Verbindungen gleichartig verhalten. Dies wurde am *Diphenyl-benzyl-äthylen* (VI) näher geprüft. Es gibt mit 2 At. Alkalimetall in flüssigem Ammoniak neben *Alkaliamid* die Verbindung $(C_6H_5)_2C(K).CH_2.CH_2.C_6H_5$, die mit Chlorammonium reines *1,1,3-Triphenyl-propan*, den ihr entsprechenden Kohlenwasserstoff, liefert.

5. Die neue Auffassung stellt zwanglos eine Verbindung her zwischen der Schlenkschen Alkalimetalladdition und

Digitized by Google

anderen Reaktionen, bei denen ebenfalls Alkalimetall mitwirkt. Für die Reduktionen mit *Natrium-amalgam* haben kürzlich Willstätter, Seitz und Bumm[1]) die Vermutung ausgesprochen, daß sie unter primärer Addition von *Natrium* an die zu reduzierenden Substanzen im Sinne einer Schlenk-Reaktion verlaufen. Gegen diese Annahme spricht zwar der verschiedene Verlauf der Reduktion des *1,4-Diphenyl-butadiens* mit Amalgam und über die Schlenksche Verbindung.[2]) Doch scheint uns dieser Widerspruch nicht unüberbrückbar zu sein.

Wir möchten eine ähnliche Vermutung hinsichtlich der *Reduktion mit Natrium und Alkohol* aufstellen. Die Mehrzahl der *phenylierten Äthylene* ist durch Natrium und Alkohol glatt zu reduzieren, einfache Olefine sind es nicht. Auch hier sehen wir, wie die *ganze Doppelbindung* durch den Substituenten aktiviert wird. Bisher mußte man die beiden so nahe verwandten Erscheinungen — *Schlenk-Reaktion* und Reduzierbarkeit durch Natrium und Alkohol — als prinzipiell verschieden auffassen, jetzt können wir in beiden verschiedene Ausführungsformen einer Grundreaktion sehen.

Fassen wir die neue Erkenntnis noch einmal kurz zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

Die *aryl-substituierten Äthylene* addieren bei der Einwirkung von *Alkalimetallen sämtlich* zunächst 2 Atome des Metalls an beiden Seiten der Doppelbindung. Das so entstehende *Primärprodukt* bleibt entweder als solches bestehen (*Stilben, Tetraphenyl-äthylen*), oder es unterliegt *Sekundärreaktionen.* Diese können unter dem Einfluß des überschüssigen Kohlenwasserstoffs eintreten und in *Additions-* oder *Substitutions*prozessen bestehen, oder durch das lösende Medium veranlaßt werden (Versuche in Ammoniak).[3])

Wir wollen hiermit nicht sagen, daß wir dies als starres Schema betrachteten, in das sich unbedingt alle

[1]) B. 61, 871 (1928).

[2]) Schlenk u. Bergmann, a. a. O., S. 99.

[3]) Auch durch Äther als Lösungsmittel können in gewissen Fällen durch Eintritt der Schoriginschen Reaktion Komplikationen entstehen.

Digitized by Google

ungesättigten Kohlenwasserstoffe hineinzwängen lassen müßten. Wir geben ohne weiteres zu, daß auch jetzt noch einzelne der Beobachtungen von Schlenk und Bergmann rätselhaft erscheinen, z. B. die Art der Einwirkung von *Alkali*-metallen auf *Tetra-phenyl-propylen.* Auch die Reaktionen des *1,1-Diphenyl-2-methyl-äthylens* (IV), die wir studieren, scheinen komplexerer Natur zu sein, wenn wir auch nicht daran zweifeln, daß gerade diese im Prinzip auf obiges Schema hinauslaufen werden.

Jedenfalls aber scheint uns die neue Auffassung ein Rahmen zu sein, in den ein viel größeres Gebiet der mannigfaltigen Reaktionen zwischen *Alkalimetallen* und *ungesättigten Kohlenwasserstoffen* eingepaßt werden kann, als in die ursprüngliche, eingangs angeführte Annahme von Schlenk.

In theoretischer Hinsicht ist es sehr interessant, daß der prinzipielle Unterschied, wie er zwischen *arylierten* und nicht *aryl*-substituierten Kohlenstoffatomen hinsichtlich der Aufnahmefähigkeit für Alkalimetall zu bestehen schien, jetzt wegfällt. Wohl sind die *Phenyle* für die Reaktion von ausschlaggebender Bedeutung — wie wir uns durch völlig negativ verlaufene Versuche zur Addition von Alkalimetall an *Cyclohexen* in flüssigem *Ammoniak* haben überzeugen können — allein ihr Einfluß erstreckt sich mehr auf den Zustand der gesamten Doppelbindung und nicht nur, wie es früher schien, auf einzelne Kohlenstoffatome derselben.

Es gibt im übrigen noch zahlreiche Prüfsteine unserer hier entwickelten Ansichten. Wir betrachten daher die vorliegende Arbeit nur als einen *Anfang* und werden zu gegebener Zeit auf die bearbeiteten Probleme zurückkommen.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Kalium–Natrium-Legierung auf 1,1-Diphenyl-2,2-dimethyl-äthylen.

1. *In konz. Lösung*: *α,α-Diphenyl-isovaleriansäure* (XXI).[1])

In konz. Lösung — 5 g Kohlenwasserstoff, 5 g Kalium + 1 g Natrium, 100 ccm Äther — verläuft die Reaktion

[1]) Dieser Versuch ist schon vor längerer Zeit von K. Bähr ausgeführt worden.

Digitized by Google

ziemlich flott. Schon nach kurzer Zeit tritt der Farbumschlag ein, und die Lösung färbt sich rasch tief orange. Gleichzeitig scheidet sich ein Teil der entstehenden Kaliumverbindung als dunkler Niederschlag ab. Nach 2—3 tägigem Schütteln leitete man Kohlendioxyd ein, führte das gesamte Reaktionsgemisch zusammen mit dem überschüssigen *Kaliumnatrium* in einen geräumigen Kolben über und zerstörte das Metall unter guter Kühlung durch vorsichtigen Zusatz von alkoholhaltigem Äther. Darauf versetzte man mit Wasser und trennte die alkalische Lösung ab. Entsprechend einer früheren Beobachtung[1]) bleibt bei Gegenwart starker Lauge der Hauptteil der Säure im Äther. Man muß daher anschließend noch einige Male mit kleinen Mengen dünner Lauge ausziehen.

Die aus den gesammelten Auszügen gewonnene Säure ist zunächst dickölig. Nach längerem Stehen krystallisiert sie teilweise. Durch Aufstreichen auf Ton oder Behandeln mit Petroläther kann man den krystallinen Anteil gewinnen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methanol liegt der Schmelzpunkt der in derben farblosen Krystallen sich langsam abscheidenden Substanz bei 168° bis 169°.

0,1844 g Subst.: 0,5464 g CO_2, 0,1160 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$	Ber.	C 80,4	H 7,1
	Gef.	„ 80,8	„ 7,0.

Herstellung des Vergleichsmaterials (Colonius).

Methyläther des Diphenyl-isopropyl-carbinols. Man löst das als Zwischenstufe auf dem Wege zum *Diphenyl-dimethyläthylen* zu gewinnende *Carbinol*[2]) — $(C_6H_5)_2C(OH).CH(CH_3)_2$ — (20 g) in Methylalkohol (50 ccm) und setzt 3 g konz. Schwefelsäure, vorher mit 10 ccm Methylalkohol verdünnt, zu. Das nach 24 Stunden abgeschiedene Öl bringt man durch Zugabe weiteren Methylalkohols gerade wieder in Lösung und bringt die Gesamtkonzentration der Schwefelsäure wieder auf 4

[1]) A. 437, 243 (1924).

[2]) Herstellung nach Schlenk u. Bergmann (a. a. O. S. 47) mit Modifikation nach Ziegler u. Bähr (Arbeit im Juliheft der B. 62).

Digitized by Google

bis 5 Proc. (Säure vor der Zugabe wieder etwas verdünnen). Man wiederholt diese Operation, wenn nötig, nach weiteren 24 Stunden noch einmal, bis sich schließlich in der angegebenen Zeit kein Öl mehr abscheidet. Jetzt arbeitet man sofort auf. Ein weiteres Stehen über diesen Zeitpunkt hinaus ist schädlich. Man nimmt die Schwefelsäure mit konz. Lauge weg, dampft den größten Teil des Methylalkohols ab und versetzt mit Wasser. Das in der üblichen Weise isolierte dicke Öl wird durch Hochvakuumdestillation gereinigt. Siedepunkt nach geringem Vorlauf $125^0 \pm 1^0$ (0,5 mm).

Da der Äther nicht krystallisiert, ist eine ganz scharfe Abtrennung von etwaigem unverändertem Carbinol sowie von Spuren des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, die während der Verätherung durch die Wirkung der Säure nebenher entstehen können, nicht möglich. Daher enthält das Präparat etwas zu wenig *Methoxyl.*

6,260 mg Subst : 5,38 mg AgJ.

$C_{16}H_{17}OCH_3$ Ber. OCH_3 12,9 Gef. OCH_3 11,4.

Das Präparat besteht demnach zu etwa 90 Proc. aus dem gewünschten Äther.

Spaltung mit Kalium–Natrium in der mehrfach zitierten Weise. Die Kaliumverbindung ist in Äther schwer löslich. Sie fällt kurze Zeit nach Reaktionsbeginn in Form prächtiger, grün schillernder, roter Kryställchen aus. Die aus ihr zu gewinnende

α,α-Diphenyl-isovaleriansäure krystallisiert hier, da sie kein Nebenprodukt enthält, schnell und ausgezeichnet. Umkrystallisation wie oben. Sie ist auf Grund der Mischprobe mit dem aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff gewonnenen Präparat identisch.

2. *Einwirkung von Alkalimetall auf Diphenyl-dimethyl-äthylen in verdünnter Lösung: Nachweis der beiden nebeneinander entstehenden Reaktionsprodukte* (*O. Schäfer*).

2,3 g des Kohlenwasserstoffs löste man in 450 ccm von *Benzophenon* und *Natrium* abdestilliertem Äther, setzte die Legierung aus 2 g *Kalium* hinzu und schüttelte kräftig auf der Maschine. Farbumschlag nach einigen Stunden. Die Reaktion verläuft in der großen Verdünnung langsam und erfordert zur Vollendung etwa achttägiges Schütteln.

Digitized by Google

Nach dieser Frist läßt man die Stickstoffröhre ruhig einige Zeit senkrecht stehen. Es setzt sich dann das überschüssige, fein verteilte Metall zusammen mit einer beträchtlichen Menge einer dunklen Kaliumverbindung ganz klar ab. Die überstehende Lösung ist orangerot. Man dekantiert sie möglichst vollständig in ein Stickstoffrohr mit seitlicher Bürette ab.

Eine mit einer Probe durchgeführte Bestimmung des organisch gebundenen Alkalis zeigte, daß die Lösung 0,01 n. an Alkali war. Nimmt man an, daß die oben beschriebene tertiäre gesättigte Kaliumverbindung in Äther völlig unlöslich ist, was angenähert zutrifft, so sollte die Lösung bei völlig beendeter Reaktion 0,012 n. sein. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

In die Hauptmenge der Lösung leitete man Kohlendioxyd ein und isolierte die Säure. Schmelzpunkt des Rohprodukts (1,3 g) 99—107°. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin 103—105°. Mischschmelzpunkt mit dem Vergleichskörper der vorigen Arbeit (Schmelzp. 108°): 107°. Es liegt also ein noch ein wenig verunreinigtes Präparat der *γ,γ-Diphenyl-β-methyl-vinylessigsäure* (XXII) vor.

Silbersalz. 5,060 mg Subst.: 1,512 mg Ag.

$C_{17}H_{15}O_2Ag$ Ber. Ag 30,1 Gef. Ag 29,8.

Der oben in der Stickstoffröhre verbleibende Rückstand wird gleichfalls mit Kohlendioxyd umgesetzt. Das entstandene weiße Kaliumsalz läßt sich leicht durch mehrmaliges Aufschlämmen mit absolutem Äther und Dekantieren vom überschüssigen Metall trennen. Kleine mitgerissene Flitter der Legierung beseitigt man durch einige Tropfen Alkohol. Die in einer Menge von gleichfalls 1,3 g isolierte Säure erstarrt sehr schnell und vollständig und zeigt als Rohprodukt einen Schmelzp. 157°. Einmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bringt ihn auf 166°. Mischschmelzpunkt mit der *α,α-Diphenyl-isovaleriansäure* (168—169°) 167°.

Thioanilide der beiden Säuren vom Schmelzp. 168° und 108°.

$(C_6H_5)_2C-CH(CH_3)_2$
$CSNH.C_6H_5$

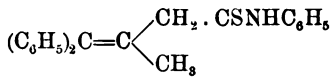
Man stellt zunächst in der oben beschriebenen Weise die Kaliumverbindung $(C_6H_5)_2CK.CH(CH_3)_2$ her. Die überschüssige *Kalium-*

Digitized by Google

Natrium-legierung läuft bei gut gelungenem Versuch am Schluß der Reaktion zu einzelnen großen Tropfen wieder zusammen, die sich leicht durch Neigen des Stickstoffrohrs fast vollständig in den seitlichen Ansatz befördern und dann nach Öffnen dessen capillaren Endes ausgießen lassen. Den geringen noch in der Röhre verbleibenden Rest der Legierung nimmt man durch Eingießen von reichlich Quecksilber und anschließendes kurzes Schütteln weg. Dann gibt man etwa $1^1/_2$ Mol *Phenyl-senföl* zu, läßt das Gemisch bis zum völligen Verschwinden der tiefroten Kaliumverbindung stehen und unterwirft es einer Wasserdampfdestillation. Der Rückstand bildet nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol große derbe gelbe Krystalle vom Schmelzp. 144—145°.

20,200 mg Subst.: 13,320 mg $BaSO_4$.

$C_{23}H_{21}NS$ Ber. S 9,3 Gef. S 9,1.



Man stellt nach S. 25 die Kaliumverbindung XIX her und behandelt sie mit *Phenylsenföl.* Aufarbeitung wie oben. Rückstand wird nach Schlenk u. Bergmann mit Essigester verrieben und aus Propylalkohol umkrystallisiert. Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 161°.

B. Alkalimetalladditionen in flüssigem Ammoniak (Colonius).

Die im folgenden beschriebenen Versuche stellte man in einem etwa 300 ccm fassenden Stickstoffrohr mit ziemlich weitem (1,5—2 cm), kurzen (4—5 cm) Hals an, dessen Boden zu einem ziemlich spitzen Kegel ausgezogen war. Das *Ammoniak* wurde hierin in einer Menge von 70—100 ccm für jeden Versuch kondensiert, und zwar ließ man es zur völligen Trocknung von etwas *Natrium*, über dem es zuvor schon einmal kondensiert war, abdestillieren.

Versuch 1. 2,3 g asymmetrisches *Diphenyl-äthylen* löst man in etwa 20 ccm reinen, trocknen und luftfreien *Toluols* und kühlt die Lösung unter Feuchtigkeitsschutz in einer Stickstoffatmosphäre in Äther–Kohlensäure vor. Außerdem löst man 0,64 g Natrium in einer Portion flüssigen Ammoniaks. Man läßt dann die toluolische Lösung langsam unter gutem Rühren zu der Lösung des Metalls zutropfen. Die zuerst blaue ammoniakalische Metalllösung wird mißfarben, schließlich genau beim Zusatz der letzten Menge des Kohlenwasserstoffs rein rot. (Die Verdünnung mit *Toluol* ist notwendig, da das Äthylenderivat in Substanz bei der

Digitized by Google

tiefen Temperatur sofort fest wird und sich dann nicht mehr umsetzt.) Läßt man das Reaktionsgemisch jetzt einige Zeit ruhig stehen, so trennt es sich in zwei Schichten: Eine fast farblose untere und eine intensiv rote obere (ammoniakalische). Um wirklich zum Schluß nur ein Umwandlungsprodukt der roten Alkalimetallverbindung zu fassen, trennt man jetzt das Toluol ab. Man führt zu diesem Zweck einfach mittels eines dicht schließenden Stopfens ein dünnes Glasrohr bis auf den Boden des Gefäßes ein und drückt die Toluolschicht durch den Druck des Stickstoffs in ein anderes Gefäß über. Infolge der besonderen Form des Gefäßes läßt sich dies fast mit der Genauigkeit eines Scheidetrichters erledigen. Man wäscht jetzt noch zweimal mit einigen Kubikzentimetern vorgekühlten Toluols in der gleichen Weise nach und zerstört dann die Alkaliverbindung durch Zugabe von Chlorammonium. Anschließend ist das Ammoniak abzudunsten, der Rückstand mit Wasser und Äther zu behandeln usw. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet unter 20 mm Druck bei 150°. Er ist gesättigt. Seine physikalischen Konstanten zeigen, daß *1,1-Diphenyl-äthan* vorliegt. Bei der Destillation bleibt nicht der geringste krystalline Rückstand.

Vorliegendes Reaktionsprodukt.

$d_4^{20} = 1{,}001$, $n_\alpha^{20} = 1{,}56837$, $n_{He}^{20} = 1{,}57380$, $n_\beta^{20} = 1{,}58776$, $E\Sigma_\alpha - 0{,}05$, $E\Sigma_{He} - 0{,}05$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha + 10\,\%$.

1,1-Diphenyl-äthan.[1])

$d_4^{20} = 1{,}000$, $n_D^{20} = 1{,}5729$, $E\Sigma_D + 0{,}12$.

1,1-Diphenyl-äthylen[2]) (Ausgangsmaterial) zum Vergleich.

$d_4^{20} = 1{,}023$, $n_\alpha^{20} = 1{,}6009$, $E\Sigma_D + 0{,}95$, $\Sigma E_\beta - \Sigma_\alpha + 34\,\%$.

Versuch 2. Operation zunächst dieselbe wie eben. Zum Schluß gibt man anstatt Chlorammonium etwas *Benzylchlorid* hinzu und rührt bis zur Entfärbung. Aufarbeitung mit Wasserdampfdestillation. Der Rückstand der Destillation

[1]) Aus den Angaben von Klages u. Heilmann, B. 37, 1450 (1904) umgerechnet.

[2]) J. pr. [2] 84, 49 (1911).

Digitized by Google

wird fest. Er wird mit Methylalkohol verrieben und anschließend aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol umkrystalliert. Man erreicht so einen Schmelzpunkt von 113°. Der Schmelzpunkt wurde durch Beimischung von *1,2,2-Triphenyl-propan* (XXVI)[1] (Schmelzpunkt 116—117°) erhöht. Damit ist die Identität bewiesen.

Versuch 3. Operation im allgemeinen wie bei Vers. 1, jedoch wird das Metall vorsichtig in kleinen Anteilen unter gutem Rühren zu dem Gemisch von *Ammoniak*, *Toluol* und asymmetrischem *Diphenyl-äthylen* zugegeben. Bei der Enddestillation bleibt jetzt eine geringe Menge eines schwer flüchtigen Rückstandes, der nach dem Umkrystallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt des *1,1,4,4-Tetraphenyl-butans* (XXV) (122°) zeigt und mit diesem auf Grund der Mischprobe identisch ist.

Versuch 4. 0,405 g *Natrium* in etwa 70 ccm Ammoniak, unter gutem Umrühren mit einer vorgekühlten toluolischen Lösung von 2,19 g *1,1-Diphenyl-2-benzyl-äthylen* versetzt. Aufarbeitung direkt nach längerem kräftigen Rühren. Die rote Reaktionsmischung wird mit Chlorammonium entfärbt, das Ammoniak abgedunstet, der Rückstand kurze Zeit zur Entfernung des Toluols mit Wasserdampf behandelt. Der Destillationsrückstand wird mit Äther isoliert. Er erstarrt bald und zeigt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol den richtigen Schmelzpunkt des *1,1,3-Triphenyl-propans.*[2]) Mischprobe.

Versuch 5. Läßt man in analoger Weise *Cyclohexen* (ohne Toluol) auf eine Lösung von *Kalium* in Ammoniak einwirken, so zeigt sich keinerlei Veränderung. Nach dem Zerstören des Metalls mit Chlorammonium läßt sich der Kohlenwasserstoff völlig unverändert (Bromtitration) zurückgewinnen.

---

[1]) A. **437**, 230, 244 (1924). [2]) B. **57**, 1990 (1924).

Digitized by Google

III. Polymerisationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß von Alkalimetallen und Alkalimetallalkylen;

von *K. Ziegler* und *H. Kleiner*.

Mit 3 Figuren im Text.

In den beiden vorangehenden Arbeiten sind Reaktionen beschrieben worden, die sich bei der Einwirkung von *Alkalimetall-alkylen* und von *Alkalimetallen* auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe abspielen können. Die Mannigfaltigkeit der Möglichkeiten ist mit den dort angeführten Umsetzungen noch nicht erschöpft. Die sehr wichtige Veränderung, die einzelne hochaktive *Olefine* und *Diolefine* wie *Styrol* und die *Butadien-kohlenwasserstoffe* mit beiden Agentien erleiden, wurden noch nicht näher besprochen. Dies soll jetzt im Zusammenhang geschehen.

Die genannten Kohlenwasserstoffe werden bekanntlich durch *Alkalimetalle* und ihre *Alkyl*verbindungen polymerisiert, worüber sich der eine von uns schon vor Jahresfrist zusammen mit K. Bähr[1]) ausführlicher geäußert hat.

Diese *Polymerisation* wurde damals in Zusammenhang gebracht mit der gerade neu entdeckten *Additionsfähigkeit* der genannten Kohlenwasserstoffe für *Alkalimetallalkyle* im Sinne der folgenden Überlegungen:

Ist $X.CH:CH_2$ irgendein in der angegebenen Weise zu polymerisierendes *Olefin*, auf das die *Alkaliverbindung* R.K einwirkt, so wird zunächst in normaler Reaktion das Additionsprodukt (I) entstehen. Dies ist wieder eine *Alkalimetallverbindung* von prinzipiell gleicher Reaktionsfähigkeit. Es wird sich mit einem weiteren Molekül des *Olefins* zu (II) zusammenlagern, aus ihm werden (III), (IV), entstehen und so fort bis zur Bildung sehr großer Moleküle. Die Polymerisation durch Alkalimetalle selbst konnte ebenso ge-

[1]) B. **61**, 254 (1928). — Dort auch weitere Literatur.

Digitized by Google

deutet werden, denn es leuchtet ohne weiteres ein, daß hier primär entstehende Schlenksche Additionsprodukte die Rolle der Alkylverbindung R.K übernehmen konnten.[1])

$$H_2C:CH.X + K.R = R.CH_2.XCH.K \quad R.CH_2.CXH.CH_2.CXH.K$$
$$\text{I} \qquad\qquad \text{II}$$

$$R.CH_2.CXH.CH_2.CXH.CH_2.CXH.K$$
$$\text{III}$$

$$R.CH_2.CXH.CH_2.CXH.CH_2.CXH.CH_2.CXH.K.$$
$$\text{IV}$$

Die Bestätigungen, die in der zitierten Arbeit für diese Hypothese beigebracht werden konnten, waren recht dürftig. Die damals gewählten Versuchsobjekte waren aus verschiedenen Gründen, wie sich später herausstellte, für diese Versuche nicht ganz geeignet.

Heute sind wir in der experimentellen Bearbeitung der Polymerisationsreaktion wesentlich weiter. Manches, was uns früher rätselhaft erscheinen mußte, hat dank der systematischen Studien, die in der ersten der beiden vorangehenden Arbeiten niedergelegt sind, eine einfache und befriedigende Erklärung gefunden.

Sonderbar mußte es zunächst erscheinen, daß die angeführte Polymerisation nur bei einzelnen besonderen *Olefinen* eintritt, bei der größten Mehrzahl aller übrigen nicht. Der eben dargelegte Reaktionsverlauf sollte ja eigentlich für *jedes Olefin* gelten, das *Alkalimetall-alkyle* zu addieren vermag.

---

[1]) Nach Niederschrift dieser Abhandlung erhalten wir Kenntnis von den Versuchen von Midgley und Henne, Am. Soc. **51**, 1293 (1929), die zeigten, daß *Isopren* mit *Natrium* in flüssigem *Ammoniak* *2-Methyl-buten-(2)* — $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$ — liefert. Dieses Ergebnis stimmt mit ähnlichen noch unveröffentlichten Versuchen von uns überein. Es ist im Sinne der in der vorangehenden Arbeit entwickelten Auffassung von der Reduktionswirkung des „*Natriumammoniums*" so zu deuten, daß zunächst die Alkalimetallverbindung

$$NaCH_2(CH_3)C{=}CH{-}CH_2Na$$

entsteht, die dann durch das Ammoniak zersetzt wird. Die einfachen *Butadiene* addieren also Alkalimetalle ebenso wie das *1,4-Diphenyl-butadien* in 1,4-Stellung.

Digitized by Google

Die beim Studium der Addition verschiedener derartiger metallorganischer Verbindungen gewonnenen, in der angeführten Arbeit niedergelegten Erfahrungen gestatten sofort den Schluß, daß eine solche Polymerisation durchaus nicht in allen Fällen eintreten kann. *Alkaliverbindungen* vom Typ $C_6H_5.C.K$ waren additionsfähig, solche vom Typ $(C_6H_5)_2.C.K$ und $(C_6H_5)_3C.K$ nicht.

Daraus erklärt sich der Unterschied im Verhalten etwa des *Styrols* und des asym. *Diphenyl-äthylens*. Setzt man zu beiden Kohlenwasserstoffen kleine Mengen einer Alkalimetallverbindung R.K zu, so bildet sich aus *Styrol* ein Additionsprodukt des Typ V, aus dem anderen Kohlenwasserstoff ein solches vom Typ VI. Das erste ist, wie man sofort einsieht, weiter additionsfähig, das andere nicht. Deshalb beobachtet man die Polymerisation nur beim *Styrol*, beim asym. *Diphenyl-äthylen* nicht.

$C_6H_5.CKH.CH_2R$ V

$(C_6H_5)_2CK.CH_2.R$ VI

$C_6H_5.(CH_3)C:CH_2$ VII

$C_6H_5.(CH_3)CK.CH_2.R$. VIII

Ebenso einfach ist der zwischen dem *Styrol* und dem *α-Methylstyrol* (VII) von uns beobachtete Unterschied nicht zu erklären. Das *Methylstyrol* polymerisiert sich nicht mit *alkaliorganischen* Verbindungen, obwohl das aus ihm entstehende Primärprodukt (VIII) nach der obigen Regel additionsfähig für ein weiteres Molekül des *Methyl-styrols* sein sollte.

Hier spielen die früher (S. 5) erwähnten *Launen* unserer Additionsreaktion eine Rolle. Es wurde ja betont, daß keineswegs alle Verbindungen vom Typus $C_6H_5.C.K$ sich an jedes prinzipiell zur Addition geeignete Olefin addieren *müßten*. Die Addition bleibt oft ohne ersichtlichen Grund aus. So wird es verständlich, daß nur einige wenige Kohlenwasserstoffe die oben erläuterte typische Polymerisation zeigen.

Im weiteren Verfolg der Bearbeitung dieses Gebietes haben wir es uns in erster Linie angelegen sein lassen,

Digitized by Google

unsere a. a. O. und oben entwickelte theoretische Grundvorstellung von der Polymerisation durch *Alkalimetallalkyle* möglichst exakt zu beweisen.

Ein solcher Beweis hat darin zu bestehen, daß man die Zwischenprodukte II, III, IV usw. zwischen dem Ausgangsmaterial und den hochpolymeren Endkörpern nachweist. Es geschieht dies zweckmäßig in Form der entsprechenden *Carbonsäuren*, da diese leichter zu handhaben sind, als die Alkaliverbindungen selbst, und weil sie sich außerdem leicht von eventuellen Nebenprodukten trennen und genau charakterisieren lassen.

Man wird also auf eine passend gewählte *Alkalimetallverbindung* erst ein, dann zwei und mehr Moleküle eines passenden ungesättigten Kohlenwasserstoffs einwirken lassen und prüfen, ob dabei letzten Endes *Carbonsäuren* von immer höherem Molekulargewicht entstehen.

Trotzdem diese Aufgabe recht einfach erscheint, hängt ihr Gelingen sehr von der passenden Wahl der Reaktionspartner ab. Bezeichnen wir die erste Addition der *Alkali*verbindung kurz als *Primärreaktion*, die späteren Additionen als *Folgereaktionen*, so wird das Gelingen des Versuchs in erster Linie bestimmt sein von dem *Verhältnis der Geschwindigkeiten* der *Primärreaktion* und der *Folgereaktionen*. Nur dann, wenn die erste im Verhältnis zu den anderen schnell verläuft, oder wenn ihre Geschwindigkeit wenigstens etwa von derselben Größenordnung ist, wird man den zu erwartenden Effekt wirklich finden können. Laufen die *Sekundärreaktionen* schneller, so werden lediglich hochmolekulare Produkte neben im wesentlichen unverändertem Ausgangsmaterial gebildet werden.

Aus diesem Grunde sind beispielsweise die einfachen *Lithiumalkyle*, die ja, wie bekannt, sich träge addieren, für eine derartige Untersuchung nicht brauchbar. Das ist bedauerlich, da bei ihrer Verwendung das Problem der Konstitutionsermittlung der Reaktionsprodukte besonders einfach gewesen wäre.

Die einfachen *Kalium-* und *Natrium-alkyle* kamen für unsere Versuche wegen der Umständlichkeit ihrer Her-

Digitized by Google

stellung nicht in Betracht, ebensowenig das *Benzyl-natrium* Schlenks. Versuche, das *Benzyl-kalium* für diese Zwecke in einfacher Reaktion durch Spaltung von *Benzyl-äthern* zu gewinnen, schlugen fehl. Der *Benzyl-methyläther* wurde von kaltem *Kalium–Natrium* scheinbar nicht angegriffen, der *Phenyläther* nach Schorigin[1]) zum *Benzhydrol* umgelagert.

So kamen wir dazu, zur Lösung unserer Aufgabe in erster Linie das vielbewährte *Phenyl-isopropyl-kalium* (IX) $C_6H_5(CH_3)_2C.K$ heranzuziehen. Die Hoffnungen, die wir auf diese leicht in beliebiger Menge herzustellende Substanz setzten, haben uns in der Tat nicht getäuscht.

Durch einen, wir möchten sagen, sehr glücklichen Zufall, sind die Geschwindigkeitsverhältnisse der oben angedeuteten Reaktionsphasen bei der Verwendung dieser Alkalimetallverbindung und des einfachen *Butadiens-(1,3)* offenbar für die von uns geplante Untersuchung besonders günstig.

Das soll nicht heißen, daß das Studium der Einwirkung von *Butadien* auf *Phenyl-isopropyl-kalium* nun so ohne weiteres in gerader Linie zum Erfolg geführt hätte. Es trat vielmehr eine störende und das ganze Reaktionsbild anfänglich sehr trübende Komplikation auf, die wir erst allmählich erkennen und ausschalten konnten.

Bringt man die tief rote Lösung der Kaliumverbindung in Äther mit *Butadien* zusammen, so erfolgt mit schlagartiger Plötzlichkeit eine Änderung der Farbe. Bei 1 Mol *Butadien* bleibt sie noch ziemlich intensiv rot, bei 2 Molen ist sie orange, bei mehr Butadien verblaßt sie immer mehr bis zu einem ganz leichten Gelb. Diese außerordentlich starke Farbänderung legte zunächst die Befürchtung nahe, daß das organisch gebundene Alkali verloren gegangen sein konnte. Die Möglichkeit war ja offenbar gegeben: es konnten die Reaktionsprodukte gegen den als Lösungsmittel verwandten *Diäthyläther* im Sinne der Gleichung S. 17 unbeständig sein und durch ihn zersetzt werden.

---

[1]) B. 57, 1634 (1924).

Digitized by Google

Die Befürchtung erwies sich als grundlos, denn tatsächlich bleibt der Titer des organisch gebundenen *Alkalis* vor und nach der Einwirkung des *Butadiens* praktisch völlig gleich. Es ließ sich dies in der bei der Besprechung der Reaktionen der *Lithiumalkyle* beschriebenen Weise durch Behandlung der Lösung mit einem aliphatischen Bromid und spätere Titration des Broms leicht zeigen.

Die Farbaufhellung kann deshalb nur daher rühren, daß das *Alkalimetall* in den Reaktionsprodukten kein *Phenyl* in nächster Nachbarschaft enthält. Es entspricht dies den Erwartungen, sowie den Beobachtungen von Schlenk und Bergmann[1]), daß Alkalimetallverbindungen ohne jedes *Phenyl* auch dann sehr schwach gefärbt sind, wenn sie eine reichliche Anzahl von Doppelbindungen enthalten.

Die helle Farbe der Lösungen bleibt aber nicht lange bestehen. Bald tritt eine Farbvertiefung ein. Nach wenigen Stunden sind die Lösungen wieder intensiv rot.

Leitet man ohne Berücksichtigung dieses Phänomens nach einer beliebigen, nicht genauer definierten Zeit in derartige Lösungen Kohlensäure ein und isoliert die Carbonsäuren, so erhält man die widersprechendsten Ergebnisse.

Die Äquivalentgewichte der Säuren, die hier in erster Linie entscheidend sind, schwanken stark. Bald bekommt man Werte, die mit den aus dem verwandten Mengenverhältnis von *Butadien* und *Alkali*verbindung errechneten leidlich übereinstimmen, bald erhält man viel zu niedrige Werte, die uns zunächst fast an der Richtigkeit unserer grundlegenden Überlegungen zweifeln ließen.

Eine systematische Bearbeitung der zeitlichen Veränderungen der Reaktionsgemische brachte dann des Rätsels Lösung.

Ehe wir dies besprechen, sollen zum besseren Verständnis des folgenden zunächst noch einmal die von uns vermuteten Reaktionen zwischen *Phenyl-isopropyl-kalium* und *Butadien* formelmäßig niedergelegt sein. Man hat dabei prinzipiell mit zwei Möglichkeiten, 1,2- und 1,4-Addition,

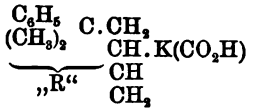
---

A. 463, 70 (1928).

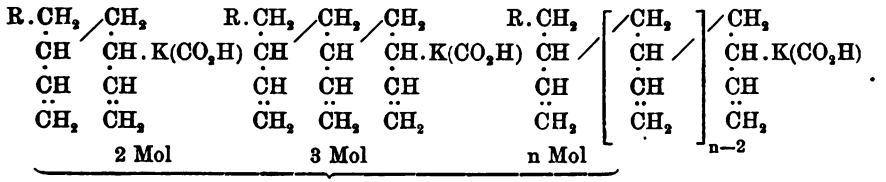
Digitized by Google

zu rechnen. Wir lassen diese einstweilen nebensächliche Frage offen und geben beide Arten der Angliederung des Kohlenwasserstoffs wieder.

A. *1,2-Addition.*

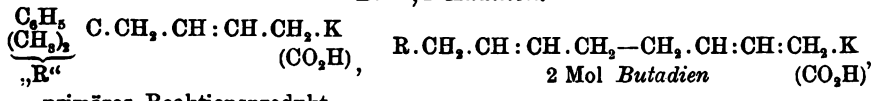


primäres Reaktionsprodukt mit 1 Mol *Butadien*



Butadien

B. *1,4-Addition.*



primäres Reaktionsprodukt

n Mol *Butadien*

An Hand der Formeln ist die von uns angewandte Arbeitsmethodik, von der jetzt dauernd die Rede sein wird, leicht zu verstehen. Maßgebend für die Größe der erhaltenen Moleküle ist das schon erwähnte *Äquivalentgewicht der Säuren*, von uns stets aus dem Silbergehalt der Silbersalze bestimmt.

Als zweites, leicht festzulegendes Charakteristikum der Reaktionsprodukte diente uns die *quantitative Bestimmung des ungesättigten Charakters.* Diese wurde durch Hydrierung mit Bariumsulfat-palladium, das nur die aliphatischen Doppelbindungen angreift, ausgeführt. Jede pro Äquivalent gefundene Doppelbindung entspricht einem *Butadien*, da bei der Anlagerungsreaktion auf jedes angelagerte Molekül dieses *Diolefins* eine Doppelbindung verlorengeht.

Digitized by Google

Untersucht man nun mit Hilfe dieser einfachen Methoden die zeitlichen Veränderungen der Gemische von *Phenyl-isopropyl-kalium* und *Butadien*, so bekommt man ein Bild, das der folgende, beliebig herausgegriffene Versuch sehr charakteristisch darstellt.

Tabelle I.

1 Mol *Kalium*verbindung, 4Mole *Butadien*

Zeit	5′	30′	2h	4,5h	26h	2 Tage
Äquivalentgew. d. Säure	281	302	261	233	237	216
Anz. d. Doppelbindungen pro Äquivalent . . .	2,5	2,77	2,45	1,87	1,74	1,62

Die Äquivalentgewichte der nach immer größeren Zeiten durch Einleiten von Kohlensäure hergestellten Carbonsäuren durchlaufen sehr rasch ein Maximum, ebenso die das ungesättigte Verhalten quantitativ bestimmenden Zahlen, nach längerem Stehen tritt ein bedeutender Abfall beider Größen ein.

Die Veränderung, die sich hier abspielt, hängt offenbar mit der Tatsache eng zusammen, daß sich die zunächst sehr wenig gefärbten Reaktionsgemische allmählich wieder tiefer färben. Berücksichtigt man die Erklärung, die oben für die sehr wenig intensive Färbung der Additionsprodukte von Kaliumverbindungen und *Butadien*molekülen gegeben wurde, so ist es naheliegend, die Ursache des Wiederauftretens intensiverer Färbungen in einer Neubildung einer *Kalium*verbindung zu suchen, die das Metall an einem mit *Phenyl* verknüpften Kohlenstoffatom enthält. Der nächstliegende Gedanke ist der, daß sich das *Ausgangsmaterial*, *Phenyl-isopropyl-kalium*, zurückbildet.

Dies ließ sich in der Tat beweisen. Ließ man Gemische von *Butadien* und *Phenyl-isopropyl-kalium*, die ursprünglich ganz hellgelb gefärbt waren, also sicher nichts mehr von der tiefroten Ausgangs-kaliumverbindung enthielten, altern, bis sie tiefrot geworden waren, und stellte dann die *Carbonsäure* her, so konnte man aus dem erhaltenen Produkt im Vakuum beträchtliche Mengen der gut krystallisierenden *Phenyl-isobuttersäure*, $C_6H_5(CH_3)_2C.CO_2H$,

Digitized by Google

die dem *Phenyl-isopropyl-kalium* entspricht, heraussublimieren. Die höher molekularen, *Butadien*moleküle enthaltenden Säuren bleiben dabei zurück.

Wie ist diese eigentümliche Rückbildung des Ausgangsmaterials zu deuten? Die Erklärung der uns anfangs verwirrenden Komplikation ist sehr einfach. Es ist außerordentlich schwer, wenn nicht unmöglich, die Lösungen des *Phenyl-isopropyl-kaliums* in Äther absolut frei von *Cumol*, $C_6H_5(CH_3)_2CH$, herzustellen. Wenn auch die Ausschaltung von Feuchtigkeit und Alkoholspuren weitgehend möglich ist, die in erster Linie das *Cumol* erzeugen würden, so scheint das Lösungsmittel, der *Diäthyläther* selbst, der Kaliumverbindung gegenüber nicht völlig indifferent zu sein. Tatsächlich nimmt der Titer der von uns stets im Vorrat hergestellten Lösungen im Laufe von Wochen allmählich ab. Es wird also offenbar das *Phenyl-isopropyl-kalium* durch Äther langsam, aber sicher im Sinne der Gleichung S. 17 zersetzt, wobei natürlich *Cumol* entsteht.

Dieses *Cumol* nun wirkt auf die komplizierter gebauten hochmolekularen Alkalimetallverbindungen aus dem *Butadien* langsam im Sinne der „*Schorigin-Reaktion*" ein:

$$C_6H_5(CH_3)_2CH + R.K = C_6H_5(CH_3)_2C.K + R.H.$$

Das entstehende R.H ist in diesem Falle ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff, der einen *Phenyl-isopropyl*rest und den *Butadien*-Anteil in seinem Molekül vereinigt, bzw. ein Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe. Denn es ist klar, daß die hier behandelten Additionsreaktionen mehrerer *Butadien*-Moleküle nicht einheitlich verlaufen, sondern stets zu Gemischen führen werden.

Mit dieser Auffassung vom Verlauf der teilweisen Rückbildung des Ausgangsmaterials stimmt es überein, daß sowohl Geschwindigkeit wie Grad der Vollständigkeit dieser Reaktion vom Alter und der sonstigen Verfassung der verwandten Lösung des *Phenyl-isopropyl-kaliums* abhängen.

Nachdem diese Komplikation einmal erkannt war, bereitete die programmäßige Durchführung der geplanten

Digitized by Google

Untersuchung keine wesentlichen Schwierigkeiten mehr. War man früher im Zweifel gewesen, wie lange besonders die Angliederung vieler Moleküle des *Butadiens* im Sinne des oben gegebenen Reaktionsschemas dauern würde, und hatte man daher zur Sicherheit die Reaktionsgemische eher Stunden lang stehen gelassen, so war es jetzt klar, daß vor allem ganz kurze Reaktionszeiten anzuwenden waren. Der Endpunkt der Reaktion zeigt sich ja von selbst: sowie die geringste Farbvertiefung wieder auftritt, muß das *Butadien* verbraucht sein, da sich freies *Butadien* neben neugebildetem *Phenyl-isopropyl-kalium* keinesfalls halten kann. Dieser Punkt ist aber auch bei Verwendung eines großen *Butadien*überschusses schon nach wenigen Minuten erreicht. Das unter Berücksichtigung dieses Umstandes gewonnene Versuchsmaterial beweist die Richtigkeit unserer Grundvorstellung sehr augenfällig. Wir stellen es in folgendem tabellarisch zusammen. Dabei lassen wir die Ergebnisse des Versuchs mit 1 Mol *Butadien* zunächst weg, da wir über sie weiter unten noch ausführlicher zu sprechen haben.

Tabelle II.

Mole *Butadien*	0	2	3	4	5	7	10	8
Äquival. d. Säuren (A) .	164	218	268	302	363	417	477	493
Doppelbindungen pro Äquivalent (D)	0	1,32	2,20	2,77	3,77	4,30	5,55	6,04
A—54.D	164	147	149	152	159	185	177	167

Entsprechend der Theorie steigen die Äquivalentgewichte der Säuregemische mit der Anzahl der verwandten *Butadien*moleküle dauernd, ebenso steigt die Anzahl der Doppelbindungen im Äquivalent. Multipliziert man die Anzahl der Doppelbindungen mit dem Molgewicht des *Butadiens*, 54, so bekommt man den Teil des Moleküls, der diesem Kohlenwasserstoff entspricht. Der Rest muß der Summe *Kohlendioxyd* + *Cumol* (Anteil der *Carboxyl*gruppe und des *Phenyl-isopropyl*restes am Molekulargewicht), also dem Molekulargewicht der *Phenyl-isobuttersäure* (164) gleich sein. Wie man aus der letzten Zeile der Zusammen-

Digitized by Google

stellung sieht, stimmt dies in der Tat mit bemerkenswerter Annäherung.

Bei der Beurteilung der Zahlen ist zu berücksichtigen, daß es sich hier um Differenzen handelt, in denen sich die gesamten Fehler, die besonders bei der Hydrierung ziemlich groß sein werden, addieren. Der deutlich bemerkbare Gang dieser Differenzen hat aber vielleicht auch eine reale Bedeutung, von der wir noch zu sprechen haben werden.

Die Versuche mit 2—10 Molen *Butadien* sind mit einer Lösung von *Phenyl-isopropyl-kalium* angestellt worden, die gerade bei den letzten Versuchen schon ziemlich alt, also relativ reich an *Cumol* war. Daher kommt es wohl, daß der mit einer frischen Lösung ausgeführte, an letzter Stelle angegebene Versuch mit 8 Molen *Butadien* aus der Reihe der anderen Versuche herausfällt. Er lieferte uns die Säure von bisher höchstem Molekulargewicht mit der größten Anzahl von Doppelbindungen. In ihr sind 6 Moleküle *Butadien* im Molekül vereinigt.

Aus der Zusammenstellung folgt weiter eine bemerkenswerte Tatsache: Die Anzahl der in den Molekülen der erhaltenen Säuren gebundenen *Butadiene* (D) bleibt stets merklich hinter der Anzahl der verwandten *Butadienmoleküle* zurück, und zwar wird diese Differenz mit steigender Anzahl der *Butadiene* immer größer. Über die vermutliche Ursache dieser Erscheinung am *Anfang* der Reihe wird noch zu reden sein. Am *Ende* der Reihe ist sie in folgender Weise zu erklären: Führt man die oben beschriebenen Versuche durch, so sind die Ausbeuten an Carbonsäuren anfänglich durchaus befriedigend. Sie betragen im Durchschnitt bis zu 70 Proc. und sind nicht niedriger, als in Kontrollversuchen, die man mit reiner *Phenyl-isopropyl-kalium*lösung ohne jeden *Butadien*zusatz ausführt. Mit steigender Molzahl des Butadiens ändert sich das Bild. Von etwa 7—8 Molekülen ab werden die Ausbeuten plötzlich kleiner, bei mehr als 10 Molekülen werden praktisch keine Säuren mehr isoliert.

Diese Tatsache ist aus der verwandten Arbeitsmethodik heraus zu verstehen. Alle Säuren wurden aus den ätherischen Lösungen, in denen sie in Form ihrer Alkalisalze

Digitized by Google

zunächst entstanden, durch dünnes Alkali herausgeschüttelt, um sie in reiner Form zu isolieren und sie von neutralen Produkten der komplizierenden Wirkung des *Cumols* zu trennen. Diese Ausschüttelung ist nun offenbar nur bis zu einer bestimmten Molekulargröße der Säuren noch möglich. Darüber hinaus bleiben auch die Alkaliseifen dieser Säuren lieber im Äther. Das ist die natürliche Grenze, die unseren Versuchen gesetzt ist. Bei Verwendung von 10—20 Molen *Butadien* kann man diese Seifen noch in Form dicker Gallerten an der Grenze zwischen Äther und Wasser sehen, später ist auch dies unmöglich.

Hierdurch wird es klar, daß die Äquivalentgewichte der *isolierbaren* Säuren sich einer bestimmten Grenze nähern, die etwa bei 500—600 zu liegen scheint, und daß die Ausbeuten gegen Schluß der Versuchsreihe abnehmen. Man isoliert ja bei der großen Komplexität der Reaktion tatsächlich immer *Säuregemische*, deren *durchschnittliche* Konstanten in der obigen Tabelle niedergelegt sind, und je weiter man zum Ende der Reihe kommt, um so mehr müssen in der Gesamtmenge der entstandenen Säuren die hochmolekularen, nicht mehr isolierbaren, überwiegen.

So ist das Zurückbleiben der gefundenen *Äquivalent*zahlen gegenüber der Theorie für die Säuren höherer Molekulargewichte erklärt. Die Substanzen mit einer geringen Anzahl von *Butadienmolekülen* werden hiervon unseres Erachtens nicht erfaßt.

Um die für diese Substanzen gefundenen Werte richtig zu verstehen, müssen wir die bisher noch zurückgestellten Versuche mit *einem* Molekül *Butadien* näher betrachten.

Diese Versuche fallen merkwürdigerweise aus dem Rahmen der obigen Zusammenstellung heraus.

Alle Werte der Äquivalentgewichte der mit einem Molekül *Butadien* erhaltenen Säuren liegen in der Nähe des Wertes der *Phenyl-isobuttersäure*, teils sind sie sogar deutlich niedriger, teils nur unbedeutend höher. Die Anzahl der Doppelbindungen beträgt 0,5—0,7 pro Äquivalent. Dies Verhalten ist sehr auffallend und mit unserer einfachen Grundhypothese zunächst nicht zu vereinbaren.

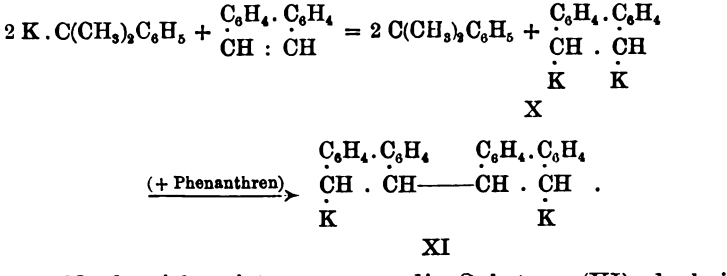
Digitized by Google

Wir können uns diese Erscheinung nur so deuten, daß die *Primärreaktion* zwischen dem *Phenyl-isopropyl-kalium* und dem *Butadien* komplexer ist, als wir zunächst angenommen hatten.

Sicher fällt der größte Teil der Moleküle einer einfachen gegenseitigen Addition anheim. Nur dies entspricht der Mehrzahl der von uns studierten Analogien, nur dies paßt zu dem sehr überzeugenden Zahlenmaterial unserer obigen Tabelle.

Neben dieser *Hauptreaktion* geht aber offensichtlich eine *Nebenreaktion* einher, die eine Säure von wesentlich kleinerem Äquivalentgewicht liefert, so daß die durch die Addition des *Butadiens* im Hauptteil der Reaktion hervorgerufene Erhöhung kompensiert wird.

Was kann dies für eine Reaktion sein? In dem großen Material unserer Beobachtungen findet sich ein Beispiel, in dem sich das *Phenyl-isopropyl-kalium* anders als gewöhnlich verhält. Es ist der Fall des *Phenanthrens,* den der eine von uns früher zusammen mit K. Bähr[1]) näher beschrieben hat. Die beiden Substanzen setzen sich in der folgenden Weise um:



Nachweisbar ist zwar nur die Substanz (XI), doch ist nach den Ergebnissen der vorangehenden Arbeit (X) das vermutliche Zwischenprodukt. Das ist hier ohne Belang. Entscheidend ist der Nachweis, daß das *Phenyl-isopropyl-kalium* sein Metall gelegentlich auch offenbar einfach an andere Moleküle abgeben kann.

Wir vermuten, daß es sich in der hypothetischen Neben-

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

reaktion zwischen der genannten Kaliumverbindung und dem *Butadien* um etwas Analoges handelt.

Es gäbe dann zwei *unabhängige Primärreaktionen* zwischen *Butadien* und *Phenyl-isopropyl-kalium*, C und D.

C. $C_6H_5(CH_3)_2C.K + CH_2:CH.CH:CH_2$
$= C_6H_5(CH_3)_2C.CH_2.CH:CH.CH_2.K(CO_2H)$.
(willkürlich als 1,4-Addition aufgefaßt)

D. $2\,C_6H_5(CH_3)_2C.K + CH_2:CH.CH:CH_2$
$= (CO_2H)K.CH_2.CH:CH.CH_2K(CO_2H) + 2\,C_6H_5(CH_3)_2C$.[1])

Das Äquivalentgewicht der dem Falle D entsprechenden *Dicarbonsäure* ist 77, das der nach C letzten Endes gebildeten Säure 218, das der *Phenyl-isobuttersäure* 164. Es genügt, daß auf 76,5 Moleküle der nach C entstandenen Säure 23,5 Mole der nach D entstandenen kommen, um dem Reaktionsprodukt das mittlere Äquivalentgewicht der *Phenyl-isobuttersäure* mitzuteilen.

Die Richtigkeit dieser Auffassung läßt sich endgültig nur durch präparative Aufarbeitung der Reaktionsgemische nachprüfen, zu der wir noch nicht gekommen sind, da wir die ganze bisher beschriebene Untersuchung lediglich aus Bequemlichkeitsgründen und Gründen der Zeitersparnis nur mit sehr kleinen Substanzmengen ausgeführt haben.

Einen gewissen Anhaltspunkt können wir aber schon jetzt geben. Die beiden Primärreaktionen C und D sind von verschiedener Ordnung. An C beteiligt sich nur ein Molekül der Kaliumverbindung, an D nehmen zwei Moleküle derselben teil. Die beiden Reaktionen müssen daher auf eine Änderung der Konzentration des *Phenyl-isopropyl-kaliums* verschieden ansprechen. Erhöhung der Konzentration muß Reaktion D, Erniedrigung die Reaktion C begünstigen. Die Äquivalentgewichte der Reaktionsprodukte müssen daher um so höher ausfallen, je niedriger die Konzentration des organich gebunden Alkalis ist und umgekehrt.

Qualitativ wird diese Voraussage durch das Experiment bestätigt, wenn wir auch in quantitativer Hinsicht nicht die Effekte erreicht haben, die wir eigentlich erwartet

[1]) In der Disproportionierung dieser Radikale liegt vielleicht ein weiterer Weg zum störenden *Cumol*.

Digitized by Google

hatten. Man ersieht dies aus der folgenden Zusammenstellung.

Tabelle III.

Normalität des organisch gebundenen Alkalimetalls	0,008	0,013	0,06	0,08	0,168
Äquivalentgewichte	167	177	152	149	151

Das Ergebnis ist nicht ganz befriedigend. Wahrscheinlich spielen noch andere schlecht zu regelnde Faktoren, wie Zulaufgeschwindigkeit des *Butadiens* und Schnelligkeit der Mischung bei dieser sehr rasch verlaufenden Reaktion eine Rolle.

Die eben besprochene Komplexität der Primärreaktion drückt natürlich auch die Äquivalentgewichte der Anfangsglieder der Tab. II etwas herunter. Sie gibt sich offenbar auch weiter zu erkennen in dem Gang, den die Differenzen A − 54.D in dieser Tabelle aufweisen. Der nicht aus *Butadien* bestehende Molekülrest ist bei den höhermolekularen Derivaten der zweiten Primärreaktion (D) kleiner als bei den Substanzen, die ihre Entstehung der ersten (Haupt) Primärreaktion (C) verdanken. Er beträgt im erstgenannten Falle nur 45 (CO_2H), im anderen, wie erwähnt, 164. Die tatsächlichen Differenzen betragen anfangs etwa 150. Die Senkung ist deutlich zu spüren.

Bei den späteren Gliedern unserer Tab. II drückt sich die Komplexität der ersten Reaktion in den genannten Differenzen nicht mehr aus, es stimmt alles aufs beste mit der ursprünglichsten Annahme einer reinen Addition der Kaliumverbindung an das *Butadien*. Worauf dies beruht, ist nicht ganz klar. Vielleicht erfolgt die Fixierung weiterer *Butadien*moleküle im Anschluß an die hypothetische Primärreaktion (D) schneller, als im anderen Falle, so daß die Produkte dieser Reaktionen schneller in den hochmolekularen, nicht mehr faßbaren Säuren verschwinden, als die anderen.

Im übrigen sei erwähnt, daß wir die Ergebnisse der Tab. II in einzelnen Fällen (4, 5 und 8 Mol *Butadien*) durch *Molekulargewichtsbestimmungen* nachgeprüft haben. Sie wurden an den *Methylestern* der völlig hydrierten Säuren (zur Vermeidung von Autoxydationen) nach Rast ausgeführt und stimmen aufs beste mit den auf andere Weise gewonnenen Werten überein.

Wir können hiernach zusammenfassend sagen, daß die Einwirkung von *Butadien* auf *Phenyl-isopropyl-kalium* zwar wegen verschiedener Komplikationen nicht ganz einfach, aber in der entscheidenden Hauptsache genau so verläuft, wie es der eine von uns früher schon zusammen mit K. Bähr

Digitized by Google

entwickelt hat, und wie wir es zu Beginn dieser Arbeit nochmals auseinandergesetzt haben.

Die Fragen, die jetzt noch bleiben, sind für die Erkenntnis des Mechanismus der Polymerisationen durch Alkalimetalle und ihre Alkylverbindungen von sekundärer Bedeutung. Dies gilt besonders für die noch mangelhafte Entwirrung der *Primärreaktion* und für die Frage nach dem speziellen Verlauf der Angliederung der *Butadiene*, für die Frage, ob es sich um eine 1,2- oder eine 1,4-Addition handelt. Soweit das Gebiet durch einfache analytische Methoden überhaupt geklärt werden konnte, ist es geschehen. Die restierenden Probleme strukturchemischen Inhalts werden zu ihrer Lösung einen wesentlich größeren Aufwand an Zeit und Material benötigen, als wir ihn bisher aufzubringen geneigt waren.

Zum Entscheid der Frage nach der Art der Angliederung der *Butadiene* haben wir bisher lediglich einige orientierende *Oxonisationen* einer mit 5 Molen *Butadien* hergestellten Säure durchgeführt. Charakteristisch für diese Versuche ist die Tatsache, daß man stets nur sehr geringe Mengen definierter Abbauprodukte erhält. Im wesentlichen entstehen hochmolekulare Harze.

Dies würde an sich zu einer 1,2-Addition passen (vgl. das oben gegebene Schema A[1]), wenn in erheblicher Menge *Formaldehyd* gebildet werden würde. Dies ist aber nicht der Fall. Der *Aldehyd* ist zwar nachweisbar, aber keinesfalls in den zu erwartenden Mengen.

Andererseits sind aber auch *Succindialdehyd* wenigstens nachzuweisen, *Bernsteinsäure* und *Acetaldehyd* gut zu fassen.

Das wiederum deutet auf *1,4-Addition* hin. Die Bildung der Bernsteinsäure ist ohne weiteres verständlich, der *Acetaldehyd* dürfte durch Zerfall der aus der Endgruppe $CH:CH.CH_2.CO_2H$ (vgl. Schema B) gebildeten *Malonaldehydsäure* (*Oxymethylenessigsäure*) entstehen.

Aber auch die Menge dieser Produkte bleibt weit hinter den Erwartungen zurück, und wir können daher einstweilen nur sagen, daß vielleicht beide Arten von Addition nebeneinander stattfinden. Der endgültige Entscheid bleibt der präparativen Aufarbeitung besonders der relativ niedrigmolekularen Säuregemische vorbehalten.

Mit Hinblick auf die Frage, wieweit unsere höchstmolekularen Säuren etwa als *Kautschuk-modelle* betrachtet werden können, ist zu sagen, daß auch unsere höchsten Glieder (Mol.-Gew. etwa 500) noch relativ dünnflüssige Öle sind, die in ihrem Verhalten am ehesten an die *Oleïnsäure* erinnern. Es erscheint uns dies zwar im Hinblick auf die Tatsache bemerkenswert, daß wir immerhin Molekular-

[1]) Vgl. auch die Ausführungen von K. Ziegler u. K. Bähr, a. a. O. S. 257.

Digitized by Google

gewichte erreicht haben, die in die Größenordnung der niedrigsten von Pummerer, Nielsen und Gündel[1]) an bestimmten Kautschukfraktionen ermittelten Molgrößen fallen. Wir messen dem aber einstweilen keine besondere Bedeutung zu, da unsere Präparate einmal noch ziemlich komplex zusammengesetzt sind, und weil sie andererseits noch einen großen, kautschukfremden Ballast — etwa 33 Proc. auch unseres größten Moleküls bestehen aus *Phenyl-isopropyl*rest $+CO_2$ — in ihrem Molekül enthalten. Modellversuche zum Kautschukproblem werden mit anderen Alkalimetallverbindungen ausgeführt werden müssen.

Zum Schluß möchten wir noch kurz auf unsere bei der Einwirkung *anderer Alkalimetallverbindungen* als *Phenyl-isopropyl-kalium* auf *polymerisationsfähige Kohlenwasserstoffe* gewonnenen Ergebnisse zu sprechen kommen.

Wir haben schon genau auseinandergesetzt, wie wichtig die richtige Auswahl der Reaktionskomponenten für das Gelingen einer Versuchsreihe nach Art der eben besprochenen ist. In dem behandelten Falle war die Geschwindigkeit der ersten Addition größer oder wenigstens von derselben Größenordnung, als die der Folgereaktionen.

Es gibt nun aber auch Fälle, wo die Verhältnisse genau umgekehrt liegen. Dies hängt im wesentlichen von der Art der verwandten Alkaliverbindung ab. Außer mit den schon erwähnten *Lithiumalkylen* kann man diese Bedingungen erfüllen mit Substanzen vom Typ des *Triphenyl-methyl-natriums* $(C_6H_5)_3C.Na$ und *Diphenyl-äthyl-kaliums* $(C_6H_5)_2CH_3C.K$. Es sind dies die Verbindungen, die sich an weniger aktive ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie *Stilben* und asymmetrische *Diphenyl-äthylen* überhaupt nicht mehr anlagerten.

Die hochaktiven ungesättigten Substanzen, wie etwa das *Styrol* und das *Butadien*, werden von diesen *Alkali*verbindungen polymerisiert, ohne daß eine *merkliche* Reaktion zwischen dem alkaliorganischen Produkt und dem Kohlenwasserstoff zu konstatieren ist.

Die Erklärung ist sicher die: Durch die hochaktiven

---

[1]) B. 60, 2174 (1927).

Digitized by Google

genannten *Olefine* wird der Reaktionswiderstand der sonst reaktionsträgen Metallverbindungen aufgehoben. Es tritt Addition ein, aber sie verläuft relativ langsam. Das Reaktionsprodukt etwa von *Triphenyl-methyl-natrium* und *Styrol* hat nun die Formel (XII) $C_6H_5.CHNa.CH_2.C(C_6H_5)_3$. Es muß gegenüber dem *Styrol* sehr viel reaktionsfähiger sein, als das *Triphenyl-methyl-natrium.* Folglich geht die Reaktion mit großer Geschwindigkeit an diesem Produkt weiter, sobald sich auch nur etwas davon gebildet hat, der *Triphenylmethyl*-rest wird nur zum kleinsten Teil in das Molekül der sehr hochmolekularen Polymerisate eingebaut, in der Hauptsache bleibt die als „*Katalysator*" wirkende Alkaliverbindung unverändert. Man hat das vollkommene Gegenstück zu der leicht zu überblickenden in der vorliegenden Arbeit in erster Linie besprochenen Reaktion.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* und der *I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen* sei für die Unterstützung dieser und der beiden vorangehenden Arbeiten bestens gedankt. Außerdem danken wir Frau Maria Ziegler für die Ausführung fast der gesamten mikroanalytischen Bestimmungen der vorliegenden drei Arbeiten.

Beschreibung der Versuche.

Allgemeine Operationen.

1. Abfüllen und Wägen des Butadiens.

Für unsere Versuche stand uns ein technisches *Butadien*präparat hoher Reinheit der *I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen* zur Verfügung, das in einer Stahlflasche aufbewahrt wurde. Da der Kohlenwasserstoff bei $-4°$ siedet, waren besondere Maßnahmen für die exakte Wägung notwendig. Am einfachsten erwies sich folgendes Verfahren.

In ein Gefäß nach Fig. 1a stellte man möglichst viele Ampullen von der Gestalt der Fig. 2 mit den Spitzen nach unten. Die Ampullen haben 3—5 cm lange Kapillaren, die am Ende nochmals sehr fein ausgezogen, aber immerhin gerade noch so stark sind, daß sie unter dem Gewicht der Ampulle nicht abbrechen. Die Ampullen sind vorher in der Trockenpistole längere Zeit im Hochvakuum zu trocknen. Man evakuiert dann die ganze Apparatur mit einer guten Ölpumpe auf 0,05—0,1 mm und läßt vorsichtig das Butadien einströmen, bis das Quecksilber im Manometer *M* völlig gefallen ist. Jetzt schiebt man über das Gefäß *a* ein *Dewar*-Gefäß mit *Äther-Kohlensäure*, so daß der untere weite Teil völlig eintaucht. Sofort schnellt das Quecksilber in

Digitized by Google

die Höhe. Man kann jetzt sehr flott *Butadien* einleiten. Es kondensiert sich sofort vollkommen in dem gekühlten Gefäß. Ist die nötige Menge *Butadien* kondensiert, so schließt man die Bombe, wartet einen Augenblick, bis das Quecksilber im Manometer wieder gestiegen ist und läßt dann von N_2 aus Stickstoff in die Apparatur. Die Ampullen füllen

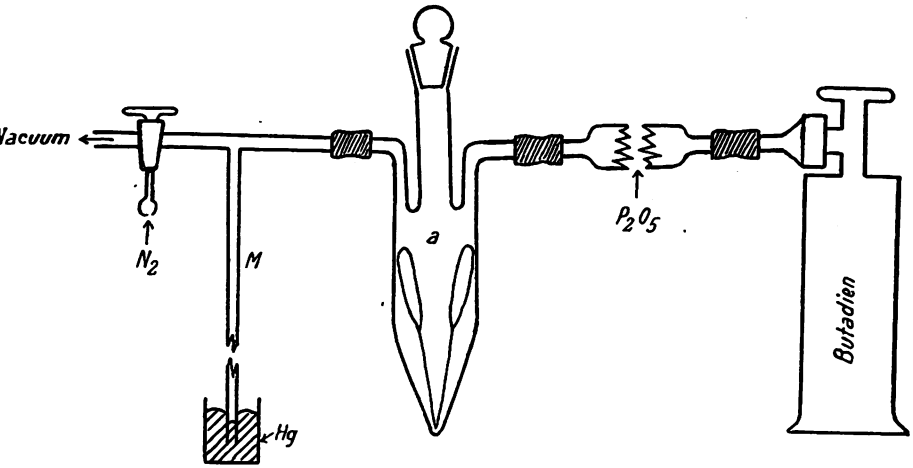


Fig. 1.

sich rasch. Sie werden anschließend mit einem passend geformten Drahthäkchen einzeln aus dem Gefäß *a* herausgezogen, was bei einiger Übung schnell und glatt geht, und mit der Spitze nach oben in eine gute Kältemischung aus Eis und Kochsalz gestellt. Jetzt zieht man die Ampullen etwas aus der Kältemischung heraus und vertreibt mit

Fig. 2.

einem winzigen, aus einer Glaskapillare brennenden Flämmchen etwa 10 Proc. des kondensierten *Butadiens*. Nach völligem Wiedereinsenken in die Kühlung läßt sich die oberste Spitze leicht zuschmelzen. Die Ampullen werden vor und nach der Operation gewogen. Man stellt sich vor dem Beginn einer Versuchsreihe eine größere Anzahl derartiger Packungen *Butadien* von möglichst verschiedener Größe her.

2. *Ausführnng der einzelnen Versuche.*

Die Einwirkung des *Butadiens* auf die Lösung des *Phenyl-isopropyl-kaliums* (Herstellung und Wertbestimmung der Lösungen siehe Arbeit I) ließ man stets in Gefäßen der Fig. 2, Arbeit I, vor sich gehen.

Digitized by Google

Man suchte sich *Butadien*-Packungen von etwa der richtigen Größe aus und berechnete hierauf die Menge der zu verwendenden Organometallösung. Es wurden im allgemeinen Mengen von 50—150 ccm 0,05—0,08 n-*Phenyl-isopropyl-kalium*-lösung zur Reaktion gebracht. Man füllte die richtige Menge der Lösung ab, stellte mittels eines Drahthakens die *Butadien*packung (-en) hinein und verschloß das Gefäß. Durch passendes Neigen und schnelles Wiederaufrichten wird die feine Spitze der Ampullen leicht abgebrochen. Das *Butadien* strömt durch seinen eigenen Dampfdruck sofort aus, löst sich im Äther und setzt sich schnell mit der Kaliumverbindung um.

Zum Studium der zeitlichen Veränderungen der Mischungen füllte man mittels der seitlichen Bürette einen aliquoten Teil in ein kleines Stickstoffrohr ab und setzte ihn darin mit Kohlendioxyd um, sonst ließ man diese Reaktion direkt in dem großen Gefäß vor sich gehen. Zum Schluß wurden regelmäßig die ätherischen Lösungen erschöpfend mit 0,5-proc. Natronlauge ausgezogen, was im allgemeinen sehr gut geht. Nur gelegentlich ist vor dem Abtrennen Zentrifugieren der Äther-Lauge-Suspension nötig. Die Lauge wird angesäuert, die Säuren werden wieder in Äther überführt und nochmals mit Lauge ausgeschüttelt. Dann werden die Säuren endgültig abgeschieden und mit Äther in kleine gewogene Reagensgläser übergeführt, in denen sie im Hochvakuum der Quecksilber-dampfstrahlpumpe bei einigen 1/1000 mm zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Man erhält fast farblose bis schwach gelbliche dicke Öle.

Es wurde stets mit sehr kleinen Mengen, bei einzelnen Versuchen zur Untersuchung der zeitlichen Veränderungen nur mit 10—30 ccm des Reaktionsgemischs, entsprechend 0,1—0,3 g Reaktionsprodukt gearbeitet. Die Bestimmung der Ausbeuten ist trotzdem scharf. Denn auch mit 10 ccm der Lösung des *Phenylisopropylkaliums* kann man bei sorgfältiger Arbeit in der oben beschriebenen Weise 70—80 Proc. der theoretischen Ausbeute an fast richtig schmelzender *Phenyl-isobuttersäure* erreichen, trotzdem die absolute Menge der isolierten Säure nur 0,06—0,08 g beträgt.

Zur *Charakterisierung der Säuren* mußten daher durchweg *Mikro*verfahren dienen.

3. *Die Mikrosilberbestimmung in den Silbersalzen*

durch Veraschen ist leicht und mit großer Schnelligkeit durchzuführen. Die Salze selbst wurden in Mengen von einigen cg durch Lösen der Säuren in Ammoniak, Verkochen des Ammoniaks bis fast zur Neutralität (Auftreten einer schwachen Opaleszenz in den Lösungen) und Fällen mit Silbernitrat hergestellt. Alle Salze sind amorph, doch sind sie bei den Säuren von relativ niedrigen Molgrößen pulvrig und, namentlich auf der Zentrifuge, gut auszuwaschen. In diesen Fällen filtrierte man erst am Schluß des Auswaschens, trocknete oberflächlich

Digitized by Google

durch Aufstreichen auf Ton und dann energisch im Hochvakuum bei 60°, in einzelnen Fällen auch nur 35—50° in der Trockenpistole. Die Salze der Säuren von höherem Molekulargewicht (etwa von 4 Mol Butadien an) fallen harzig aus. Sie lassen sich nicht in der angegebenen Weise verarbeiten. Man nimmt sie zur Reinigung einfach in reinem Äther auf, in dem sie sehr leicht löslich sind, und verdunstet anschließend den Äther in kleinen Schiffchen, zweckmäßig von der Größe von etwa 2 × 0,8 × 0,5 cm. Die Schiffchen werden auf dem Wasserbad auf einer Kupferplatte auf 100° erhitzt. Man läßt die ätherischen Lösungen aus einem feinen Kapillartropftrichter vorsichtig einlaufen, so daß der Äther sofort völlig absiedet. So vermeidet man am sichersten das lästige Überkriechen. Die Außenseite der Schiffchen wird am Schluß mit einem mit Äther befeuchteten Läppchen abgerieben. Der an der Wandung des Schiffchens hängende zähe Film der Silbersalze wird dann im Hochvakuum bei 60° getrocknet und anschließend verglüht. Die Salze werden nach diesem Verfahren durchaus analysenrein. Wir konnten uns hiervon durch Ausführung der Silberbestimmung nach den beiden hier beschriebenen Verfahren in einem Grenzfall überzeugen.

4. *Hydrierung der Säuren.*

Zur Durchführung der *Hydrierung* kleiner Mengen der Säuren diente anfangs eine sehr kleine Apparatur mit einer etwa 20 ccm fassenden Birne und einer Bürette mit 10 ccm Inhalt, in $^1/_{50}$ ccm geteilt. Kautschukschläuche am eigentlichen Gasraum waren völlig vermieden. Notwendige Verbindungen erfolgten durch Schliffe. Die Beweglichkeit der Birne wurde durch eine etwa 2 mm weite, 60 cm lange sehr dünnwandige Kapillare zwischen Bürette und Birne gewährleistet. Die Apparatur stand in einem Raum von konstanter Temperatur (18°). Dies ist bei den relativ großen toten Räumen trotz Wassermantels um die Bürette zur Erzielung guter Resultate unerläßlich. Als Lösungsmittel verwandten wir absoluten Alkohol. Katalysator — pro Hydrierung 0,1—0,2 g *Palladium-barium-sulfat* — und Alkohol wurden zunächst in der Wasserstoffatmosphäre zusammen geschüttelt, bis keine Veränderung des Volumens mehr nachzuweisen war, dann ließ man die auf einem kleinen, aus 0,1 mm starkem Kupferblech gefalteten Schiffchen bis auf 0,5 mg genau abgewogene[1]) Substanz unter Gegenleiten von Wasserstoff hineinfallen. Die bei Probehydrierungen mit *Crotonsäure* und *Ölsäure* erhaltenen Werte waren sehr scharf. Fehlergrenze 1—2 Proc., selten mehr. Die aus dem *Butadien* erhaltenen Säuren absorbieren zunächst sehr rasch Wasserstoff. Später verlangsamt

[1]) Zur Wägung ist eine *Torsionswage* von Hartmann und Braun sehr geeignet. Die Einzelwägung dauert einige Sekunden. Wir konnten bei unseren ausgedehnten Serienmessungen mit dieser Wage viel Zeit sparen.

Digitized by Google

sich die Aufnahme. Zur völligen Absättigung genügten stets 12 Stunden, wobei in den letzten Stunden aber nur noch sehr wenig aufgenommen wurde. Es handelte sich bei dieser Endaufnahme aber sicher nicht um eine langsame Hydrierung des aromatischen Molekülteils, da die Wasserstoffaufnahme am Ende stets scharf zum Stehen kam und mit unserem Katalysator *Phenylisobuttersäure* auch nicht in Spuren und *Zimtsäure* nur bis zur *Dihydro*stufe hydriert wurden.

Da wir im Laufe unserer sehr ausgedehnten Untersuchung — nur ein Bruchteil unseres analytischen Materials kann nachher wiedergegeben werden — bei der relativen Langsamkeit des letzten Teils der Hydrierung bei ausschließlicher Benutzung dieser Apparatur sehr viel Zeit verloren hätten, haben wir die Mehrzahl unserer Hydrierungen in anderer Weise durchgeführt. Das Verfahren ist einer Bestimmung der Sauerstoffabsorption von Radikalen nachgebildet, die gelegentlich der Arbeiten des einen von uns über Analoga der *Triaryl-methyle* ausgearbeitet wurde. Es gestattet ohne Vermehrung größerer Apparaturen viele Bestimmungen gleichzeitig nebeneinander vorzunehmen.

In eine Reihe von Kölbchen nach Fig. 3 füllt man je 0,2 g Katalysator, 5—10 ccm Alkohol und — auf einem Kupferblech — die Substanz ein. Die Substanz kommt in den wagerechten Teil des Kolbenhalses zu liegen. Dann zieht man beide Ansätze zu langen dünnen Kapillaren aus und verdrängt die Luft durch Wasserstoff. Man schmilzt jetzt die freie Kapillare zu und schüttelt unter Wasserstoffdruck vorsichtig, daß noch kein Lösungsmittel zur Substanz gelangen kann. Nach 1—2 Minuten ist der Katalysator gesättigt, worauf man den Kolben, immer noch an der Wasserstoffleitung, bis auf die Kapillaren völlig in ein Gemisch von Eis und Wasser einpackt. Nach einigen Minuten nimmt man die Wasserstoffleitung ab, läßt einen Moment zum Druckausgleich offen stehen und sticht dann die Kapillare mit einem winzigen Flämmchen zu. Ist die Kapillare eng genug, so ist nicht zu befürchten, daß bei raschem Arbeiten nennenswerte Mengen Luft eindringen. Sofort hinterher stellt man den Barometerstand fest. Dann werden die Kolben einen Tag lang auf der Maschine geschüttelt, wieder in Eis verpackt, mit einer Gasbürette mit Wasserstoffüllung verbunden und durch Abbrechen der Kapillaren im Schlauch geöffnet. Man kann so bequem an zwei Arbeitstagen bis zu 10 derartige Be-

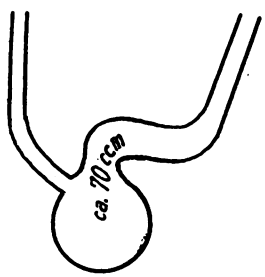


Fig. 3.

Digitized by Google

stimmungen erledigen. Die Resultate werden sehr genau, wovon wir uns durch Probehydrierungen bekannter Substanzen überzeugten. Eine kleine, leicht zu übersehende Korrektur ist nötig, wenn sich der Barometerstand während des Schüttelns merklich geändert hat. Man muß zu diesem Zweck das Volum der Gefäße ungefähr kennen. Man kann es genau genug durch Druckänderung an der Gasbürette nach dem Boyleschen Gesetz bestimmen.

Die Hydrierungsprodukte wurden teilweise zurückgewonnen und zu Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast verwandt.

Spezielle Ergebnisse.

1 Molekül Butadien, 1 Molekül Phenyl-isopropylkalium (Tab. III).

1. 324 ccm 0,008 n Lösung, 0,14 g *Butadien.* Aufarbeitung nach 10 Min. Ausbeute 0,27 g Säure = 71 Proc. der Th.[1])

Silbersalz: 6,185, 4,321 mg Subst.: 2,447, 1,694 mg Ag.

Gef. Ag 39,6 39,3 Äqu.-Gew. 167.

2. 340 ccm 0,013 n Lösung, 0,24 g *Butadien.* Aufarbeitung nach 10 Min.

Silbersalz: 5,568, 10,101 mg Subst.: 2,113, 3,832 mg Ag.

Gef. Ag 38,0, 38,0 Äqu.-Gew. 177.

3. 100 ccm 0,061 n Lösung 0,32 g *Butadien.* Nach 6 Min. 10 ccm des Gemischs aufgearbeitet. Ausbeute 0,060 g = 65 Proc. der Th.

Silbersalz: 6,347 mg Subst.: 2,640 mg Ag.

Gef. Ag 41,7 Äqu.-Gew. 152.

4. 50 ccm 0,08 n Lösung, 0,21 g *Butadien.* Zersetzung mit CO_2 nach 10 Min. Ausbeute 0,45 g Säure = 76 Proc. der Th.

Silbersalz: 5,059, 8,440 mg Subst.: 2,142, 3,574 mg Ag.

Gef. Ag 42,2, 42,2 Äqu.-Gew. 149.

5. 70 ccm 0,168 n Lösung 0,64 g *Butadien.* Aufarbeitung nach 10 Min. Ausbeute 1,58 g Säure = 89 Proc. der Th.

Silbersalz: 7,386, 7324 mg Subst.: 3,089, 3,054 mg Ag.

Gef. Ag. 41,8, 41,8 Äqu.-Gew. 151.

2 Moleküle Butadien, 1 Molekül Phenyl-isopropylkalium.

158 ccm 0,056 n Lösung, 1,00 g *Butadien.* 30 ccm wurden mit Kohlensäure aufgearbeitet, als die Lösung sich merklich tiefer färbte. Ausbeute 0,23 g Säure = 57 Proc. der Th.

Silbersalz: 9,470, 18,796 mg Subst.: 3,145, 6,230 mg Ag.

Gef. Ag 33,2, 33,1 Äqu.-Gew. 218.

---

[1]) Die Ausbeuten sind bezogen einerseits auf die *Kalium*verbindung, andererseits auf die experimentell festgestellten Äquivalentgewichte.

Digitized by Google

Hydrierung: 61 mg Subst.: 8,27 ccm H_2 (0°, 760 mm)
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 1,32.

3 Moleküle Butadien, 1 Molekül Phenyl-isopropylkalium.

158 ccm 0,054 n Lösung 1,38 g *Butadien.* 30 ccm wie oben aufgearbeitet. Ausbeute 0,2 g Säure = 42 Proc. der Th.

Silbersalz: 11,511, 7,776 mg Subst.: 3,307, 2,246 mg Ag.
Gef. Ag 28,7, 28,9 Äqu.-Gew. 268.

Hydrierung: 85,0 mg Subst.: 15,27 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 2,2.

4 Moleküle Butadien (Tab. I).

215 ccm 0,050 n Lösung, 2,15 g *Butadien.* Lösung nach Zugabe des *Butadiens* noch 0,048 n.

1. 30 ccm nach 5 Min. aufgearbeitet. Ausbeute 0,3 g Säure = 64 Proc. der Th.

Silbersalz (aus Äther): 27,33, 28,18 mg Subst.: 7,645, 7,944 mg Ag.
Gef. Ag 27,9, 27,6 Äqu.-Gew. 281.

Hydrierung: 29,5 mg Subst.: 5,76 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 2,5.

2. 30 ccm nach 30 Min. aufgearbeitet. Ausbeute 0,28 g Säure = 58 Proc. der Th.

Silbersalz (aus Äther): 38,595, 36,882 mg Subst.: 10,159, 9,766 mg Ag.
Gef. Ag 26,3 26,5, Äqu.-Gew. 302.

Hydrierung: 39,0, 45,0 mg Subst.: 7,91, 9,25 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 2,76, 277.

3. 30 ccm nach 2 Stdn. aufgearbeitet. Ausbeute 0,21 g Säure = 50 Proc. der Th.

Silbersalz: 11,213, 12,096 mg Subst.: 3,346, 3,587 mg Ag.
Gef. Ag 29,8, 29,7 Äqu.-Gew. 261.

Hydrierung: 59,5 mg Subst.: 12,5 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 2,45.

4. 30 ccm nach 4,5 Stdn. aufgearbeitet. Ausbeute 0,26 g Säure = 70 Proc. der Th.

Silbersalz: 11,892, 10,833 mg Subst.: 3,793, 3,421 mg Ag.
Gef. Ag 31,8, 31,6 Äqu.-Gew. 233.

Hydrierung: 142,5 mg Subst.: 25,6 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 1,87.

5. 30 ccm nach 26 Stdn. aufgearbeitet.

Silbersalz: 11,966, 11,197 mg Subst.: 3,771, 3,494 mg Ag.
Gef. Ag 31,5, 31,2 Äqu.-Gew. 237.

Digitized by Google

Hydrierung: 55,5 mg Subst.: 9,2 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 1,74.

6. 30 ccm nach 2 Tagen aufgearbeitet. Ausbeute 0,14 g Säure = 41 Proc. der Th.

Silbersalz: 11,032, 8,449 mg Subst.: 3,683, 2,838 mg Ag.
Gef. Ag 33,3, 33,5 Äqu.-Gew. 216.

Hydrierung: 34 mg Subst.: 5,69 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 1,62.

5 Moleküle Butadien.

202 ccm 0,048 n Lösung, 2,63 g *Butadien.* 30 ccm nach 20 Min. aufgearbeitet. Ausbeute 0,32 g = 59 Proc. der Th.

Silbersalz (aus Äther): 11,131, 4,427 mg Subst.: 2,572, 1,007 mg Ag.
Gef. Ag 23,1, 22,8 Äqu.-Gew. 363.

Hydrierung: 135, 87 mg Subst.: 31,35, 20,38 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 3,76, 3,79.

Auch bei diesem Versuch wurde die Abhängigkeit der Analysenzahlen von der Reaktionsdauer festgestellt. Nach 26 Stdn. war das Äqu.-Gew. 283 mit 1,79 Doppelbindungen erreicht.

7 Moleküle Butadien.

170 ccm 0,045 n Lösung, 2,86 g *Butadien.* Farbe sofort nach der Reaktion hellgelb. 30 ccm nach 5 Min. aufgearbeitet. Ausbeute 0,29 g = 47 Proc. der Th.

Silbersalz (aus Äther): 28,721, 31,101 mg Subst.: 5,927, 6,377 mg Ag.
Gef. Ag 20,6, 20,5 Äqu.-Gew. 417.

Hydrierung: 98 mg Subst.: 22,6 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 4,3.

10 Moleküle Butadien.

110 ccm 0,042 n Lösung, 2,47 g *Butadien.* Farbe sofort nach dem Mischen ein sehr helles gelb. Normalität der Lösung 3 Stdn. nach dem Mischen: 0,039. 30 ccm nach 4 Min. aufgearbeitet. Ausbeute 0,22 g Säure = 33 Proc. der Th.

Silbersalz (aus Äther): 16,644, 16,294 mg Subst.: 3,069, 2,997 mg Ag.
Gef. Ag 18,5, 18,4 Äqu.-Gew. 477.

Hydrierung: 86,5 mg Subst.: 22,5 ccm H_2 (0°, 760 mm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 5,55.

8 Moleküle Butadien.

50 ccm 0,08 n Lösung 1,78 g *Butadien.* Nach 2 Min. aufgearbeitet. Ausbeute 0,83 g Säure = 41 Proc. der Th.

Digitized by Google

Silbersalz (aus Äther): 18,375, 18,807 mg Subst.: 3,308, 3,370 mg Ag.
Gef. Ag. 18,0, 17,9 Äqu.-Gew. 493.

Hydrierung: 72,5 mg Subst.: 19,93 ccm H_2 (0°, 760 ccm).
Gef. Doppelbindungen pro Äqu.-Gew. 6,04.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast.

Die Hydrierungsprodukte aus Versuch 2 mit 4 Mol. *Butadien* und aus dem 5 Mol Versuch wurden isoliert, in Äther gelöst und mit *Diazomethan* verestert. Die dicken, öligen Ester wurden längere Zeit im Hochvakuum getrocknet. Sie dienten zu folgenden Bestimmungen:

4 Moleküle *Butadien*. Ausgangsmaterial vom Äqu.-Gew. 302 mit 2,77 Doppelbindungen.

9,5 mg Subst. gelöst in 97,8 mg *Campher* (K = 40) $\Delta = 12°$.
8,8 mg Subst. „ „ 79,2 mg „ $\Delta = 14°$.

Ber. M 321 (302 + 2,77 H_2 + CH_2)
Gef. „ 323, 318.

5 Mole *Butadien* Ausgangsmaterial vom Äqu.-Gew. 363 mit 3,77 Doppelbindungen.

9,0 mg Subst. gelöst in 72,4 mg *Campher* (K = 40) $\Delta = 13°$.

Ber. M 385 (363 + 3,77 H_2 + CH_2)
Gef. „ 383.

Außerdem wurde die hydrierte Säure aus 8 Molen *Butadien* ohne vorherige Veresterung untersucht. Ausgangsmaterial vom Äqu.-Gew. 493 mit 6,04 Doppelbinduugen.

9,6 mg Subst. gelöst in 103,5 mg *Campher* (K = 40) $\Delta = 7,5°$.

Ber. M 505 (493 + 6,04 H_2) Gef. M 495.

Von einer Beschreibung der übrigen im allgemeinen Teil erwähnten Versuche sehen wir ab, da sie aus dem früher Gesagten schon zur Genüge hervorgehen.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 31. Mai 1929.)

Die Konstitution der Lobelia-Alkaloide[1]);

von *Heinrich Wieland* und *Otto Dragendorff.*

Die Funktion des Sauerstoffs.

Die drei wichtigsten Alkaloide der Lobeliapflanze stehen in sehr einfacher Beziehung zueinander; nascierender Wasserstoff führt die beiden wasserstoffärmeren in den zweiwertigen Alkohol *Lobelanidin* über:

Lobelanin $C_{22}H_{25}O_2N$ ↘
Lobelanidin $C_{22}H_{29}O_2N$.
Lobelin $C_{22}H_{27}O_2N$ ↗

Aus Gründen, die in der letzten Mitteilung erörtert sind, wurde angenommen, daß bei diesen Vorgängen oxydische Bindungen durch Aufnahme von Wasserstoff geöffnet werden. Lobelanin läßt sich mit Semicarbazid nicht in Reaktion bringen. Das Produkt der Einwirkung von Phenylhydrazin besitzt die Zusammensetzung $N_{22}H_{25}O_2N + 2C_6H_5.NH.NH_2$, also nicht die eines Phenylhydrazons. Trotzdem kommen wir auf Grund erneuter Versuche zu dem Ergebnis, daß die Annahme der ätherartigen Sauerstoffbindung in den beiden Alkaloiden nicht aufrecht erhalten werden kann, daß vielmehr *Lobelanin als Diketon*, *Lobelin als Keto-alkohol* aufzufassen sind, denn der in dem obigen Schema wiedergegebene Reaktionsverlauf ließ sich teilweise umkehren, indem Lobelanidin sowie Lobelin durch Chromsäure und Eisessig zu Lobelanin dehydriert werden konnten.

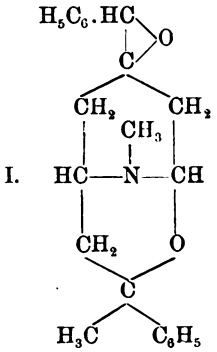
Lobelanidin ↘
Lobelanin.
Lobelin ↗

Endlich vermochten wir auch ein krystallisiertes Dioxim aus Lobelanin zu gewinnen. Damit fällt die in der letzten

[1]) III. Abhandlung über Lobelia-Alkaloide. I: B. 54, 1784 (1921); II: A. 444, 40 (1925).

Digitized by Google

Abhandlung diskutierte Konstitutionsformel (I), die im übrigen den früher studierten Spaltungsprozessen der Alkaloide durchaus gerecht wurde.



I.

Der Hofmannsche Abbau des Lobelanins.

Während Lobelanidin, die di-sekundäre Alkoholbase der Reihe, sich in normaler Weise in das quartäre Ammoniumsalz überführen läßt, verläuft die Einwirkung von Methyljodid auf die beiden anderen Alkaloide sehr kompliziert und unübersichtlich. Aber die quartäre Base aus Lobelanidin war nicht zur Ringspaltung zu bringen, so daß die Wiederaufnahme der Methylierungsversuche am Lobelanin nicht zu umgehen war. Unter welchen Bedingungen immer man die Reaktion mit Methyljodid vor sich gehen läßt, stets findet man, auch bei peinlichem Wasserausschluß, etwa die Hälfte der eingesetzten Base als Jodhydrat wieder. Daneben entsteht in der Hauptsache das Jodid einer quartären Base, das sich nur schwer isolieren ließ. Die Base selbst ist von so außerordentlicher Unbeständigkeit, daß sie, durch Silberoxyd oder Alkalien aus ihrem Salz frei gemacht alsbald *Trimethylamin* abspaltet. Dabei entsteht eine N-freie Verbindung, die zu unserer Überraschung die gesamten 21 C-Atome des Ausgangsmaterials, die nach Ablösung der $>N\text{-}CH_3$-Gruppe bleiben, noch enthielt. Sie war stark ungesättigt und ließ sich nicht in reinem Zustand gewinnen. Dagegen nahm sie bei gelinder katalytischer Hydrierung in Alkohol 2 Mol Wasserstoff auf und lieferte dabei ein krystallisiertes Hydrierungsprodukt $C_{21}H_{24}O_2$ vom Schmelz-

Digitized by Google

punkt 56—57°, das als 1,7-*Dibenzoyl-heptan* erkannt wurde. Hydrierte man in Eisessig, so wurden 4 Mol Wasserstoff aufgenommen. Das Glycol, zu dem diese Versuchsanordnung führte, ging mit Chromsäure glatt in das eben genannte Diketon über, das durch energische Oxydation zu der gleich dem Dibenzoyl-heptan[1]) bereits bekannten *6-Benzoyl-n-heptylsäure* $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ abgebaut werden konnte.

Damit ist die Natur des Molekülgerüstes der Lobelia-Alkaloide einwandfrei klargestellt. Die Bilanz der Spaltung läßt sich in die Gleichung fassen:

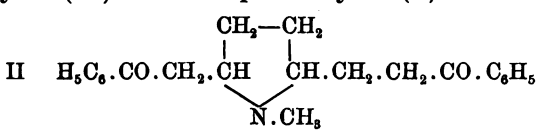
$$C_{22}H_{25}O_2N \longrightarrow C_6H_5.CO.CH=CH-CH_2.CH_2.CH_2.CH=CH.CO.C_6H_5 + H_2N.CH_3 \quad (C_{21}H_{20}O_2 + CH_5N)$$

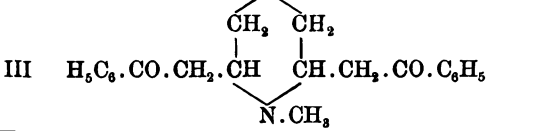
$$\xrightarrow{+\,2H_2} C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5.$$

1,7-Dibenzoyl-heptan.

Die Konstitutionsformel.

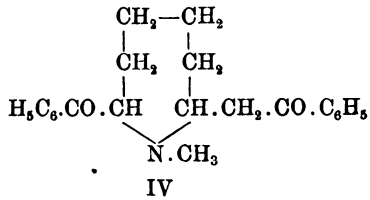
Bei den früher beschriebenen Spaltungen des Lobelanins mit Alkali und mit Säuren ist in hohem Betrag *Methylamin* gefunden worden. Da die Base selbst tertiär ist, muß in ihr der methylierte Stickstoff die bei dem oben beschriebenen Abbau herausgelöste Kohlenstoffkette zum heterocyclischen Ring binden. Es erhebt sich die Frage nach der Gliederzahl dieses Ringes. An sich ist mit allen Möglichkeiten vom 5-Ring bis 8-Ring zu rechnen, da die Spaltung über den Ort der N-Bindung nichts aussagt. Die Lobelia-Alkaloide könnten Derivate des Pyrrolidins (II), Piperidins (III), Hexamethylen (IV)- oder Heptamethylen (V)-imins sein.

II


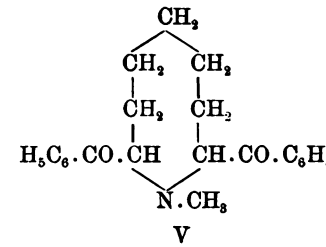
III


[1]) Etaise, A. ch. [7] 9, 391 (1896); Borsche, B. 45, 3717 (1912).

Digitized by Google



IV



V

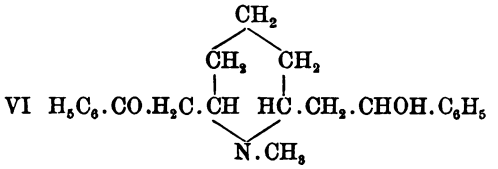
Alle diese Formeln stehen im Einklang mit den Ergebnissen des Hofmannschen Abbaus. Betrachtet man sie vom sterischen Standpunkt aus, so sieht man, daß die beiden asymmetrischen C-Atome — es sind jeweils die α,α'-ständigen, in II und IV ungleichartig, in III und V gleichartig substitiert sind. Aus III und V sind daher *meso*-Formen zu erwarten. Nun ist Lobelin optisch aktiv, Lobelanin und Lobelanidin dagegen sind inaktiv und zwar werden auch aus aktivem Lobelin durch Hydrierung oder Dehydrierung inaktives Lobelanidin bzw. Lobelanin gewonnen. Der Ketoalkohol Lobelin leitet demnach seine Aktivität von der Asymmetrie der sekundären Carbinolgruppe her, die beim Übergang in die Ketogruppe aufgehoben wird. Auf der anderen Seite wird bei Hydrierung von Lobelin aus der CO-Gruppe ein neues asymmetrisches C-Atom erzeugt unter gleichzeitigem Verschwinden der Aktivität. Dies ist nur möglich, wenn das neugebildete Asymmetriezentrum derartig gebaut ist, daß es die Drehung des bereits vorhandenen kompensiert. Im Lobelanidin hat man daher ein zweites Paar gleichartig substituierter asymmetrischer C-Atome in den beiden Carbinolgruppen anzunehmen. Wir betrachten diese Base als zweifache *meso*-Verbindung.[1]) Dies steht im Einklang mit dem Mißerfolg von Spaltungsversuchen.

Diese Verhältnisse verlangen einen symmetrischen Aufbau des Moleküls, wie ihn die Formeln III und V aufweisen. Aus V lassen sich die Umsetzungen, bei denen Acetophenon abgespalten wird, schwierig ableiten, vor allem versteht man nicht, wie bei der Zinkstaub-Destillation von Lobelanin

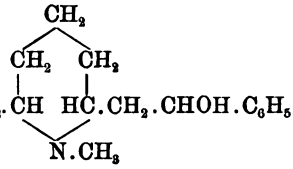
[1]) Vgl. dazu die folgende Abhandlung S. 105 ff. und V. Abhandlg. S. 120.

Digitized by Google

Acetophenon und zwar mehr als ein Mol entstehen soll. Somit bleibt III als wahrscheinlichste Formel übrig, nach der sich Lobelanin als *α,α'-Diphenacyl-N-methyl-piperidin* darstellt, Lobelin als halbseitiges (VI), Lobelanidin als doppelseitiges Carbinol (VII).

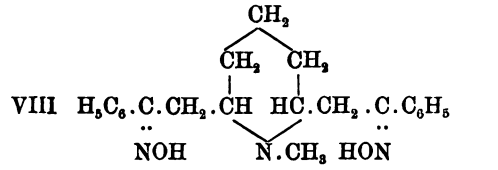


VI $H_5C_6.CO.H_2C.CH\ HC.CH_2.CHOH.C_6H_5$

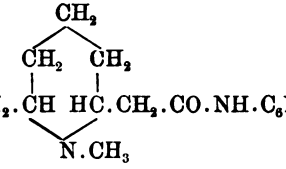


VII $H_5C_6.CHOH.CH_2.CH\ HC.CH_2.CHOH.C_6H_5$.

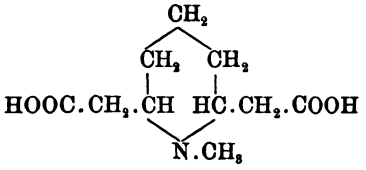
Mit Hilfe der Beckmannschen Methode ($SOCl_2$) kann das Dioxim des Lobelanins (VIII) umgelagert werden zu einem *Dianilid* (IX), das durch Salzsäure in Anilin und eine Säure $C_{10}H_{17}O_4N$, die *Lobelinsäure* zerlegt wird. Lobelinsäure ist identisch mit *N-Methylpiperidin-α,α'-diessigsäure* (X).



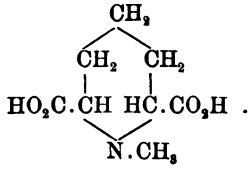
VIII $H_5C_6.C.CH_2.CH\ HC.CH_2.C.C_6H_5$ (NOH, HON)



IX $H_5C_6.NH.CO.CH_2.CH\ HC.CH_2.CO.NH.C_6H_5$



X $HOOC.CH_2.CH\ HC.CH_2.COOH$



XI $HO_2C.CH\ HC.CO_2H$.

Digitized by Google

Schließlich hat Frl. E. Dane Lobelanin mit Chromsäure mit ziemlich guter Ausbeute zur *Scopolinsäure* (XI) oxydieren können.

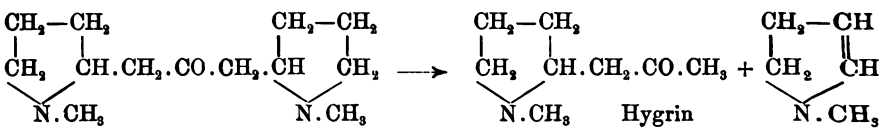
Damit ist die Konstitution der drei Lobelia-Alkaloide mit aller Sicherheit festgelegt.

Wie wir in der letzten Abhandlung gezeigt haben, wird Lobelanin durch Alkali in *Acetophenon*[1]), *Benzhydrol* und *Methylamin*, durch Säure bei 120° in *Acetophenon*, *Fluoren* und *Methylamin* gespalten. Es gelten die Gleichungen:

$$\underset{}{C_{22}H_{25}O_2N} = \underset{(C_8H_8O)}{C_6H_5.CO.CH_3} + \underset{(C_{13}H_{12}O)}{C_6H_5.CHOH.C_6H_5} + \underset{(CH_5N)}{CH_3.NH_2}$$

$$C_{22}H_{25}O_2N = C_6H_5.CO.CH_3 + (C_6H_4)_2.CH_2 + CH_3.NH_2 + H_2O.$$

Wenn man die nunmehr gesicherte Strukturformel des Alkaloids auf ihre Eignung zu solchen Umwandlungen betrachtet, scheint sich noch eine tiefe Kluft aufzutun. Man traut dem verhältnismäßig einfachen Piperidin-Derivat, als welches das Lobelanin erkannt ist, derartige Abwege in der Reaktionsweise, wie sie in den festgestellten Spaltungen zum Ausdruck kommen, keineswegs zu. Schon die Leichtigkeit, mit der Lobelanin und Lobelin (nicht aber Lobelanidin) Acetophenon verlieren, ist auffallend. Wir finden aber eine Analogie hierzu im Verhalten des *Cuskhygrins*, das nach Hess und Bappert[2]) bei längerem Erhitzen mit Alkalien oder Säuren eine teilweise Spaltung in *Hygrin* und einen nicht aufgedeckten Rest — wohl N-Methyl-pyrrolin — erfährt.



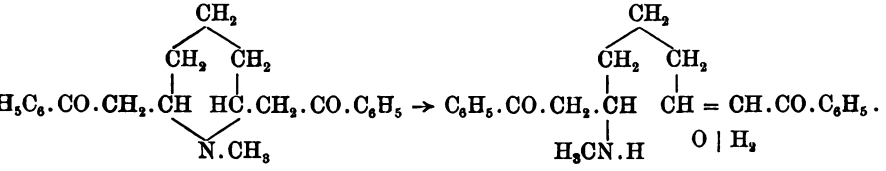
Die Ursache für die lockere Haftung der Phenacylgruppe im Lobelanin und Lobelin hat man wohl in deren Charakter als β-Aminoketone zu suchen. β-ständige Substituenten werden ja aus Carbonylverbindungen mit einem

[1]) Das Keton fand sich, in der Alkalischmelze reduziert, als α-Phenyläthylalkohol.

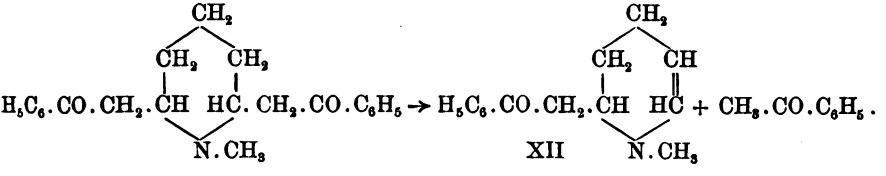
[2]) A. **441**, 137 (1925).

Digitized by Google

α-ständigen Wasserstoffatom unter Herausbildung einer Doppelbindung leicht abgestoßen und so könnte man den ersten Schritt der Spaltung folgendermaßen formulieren:



Durch Hydrolyse an der Doppelbindung könnte dann Acetophenon gebildet werden. Aber Acetophenon entsteht auch bei der Zinkstaub-Destillation des Lobelanins und zwar in einer Menge, die einem vollen Mol an Keton entspricht[1]). Darum ist es wahrscheinlich, daß die geschwächte Bindekraft des β-C-Atoms der Seitenkette gegenüber zum Ausdruck kommt, die ohne Öffnung des Ringes losgelöst wird, ebenso wie oben beim Cuskhygrin.



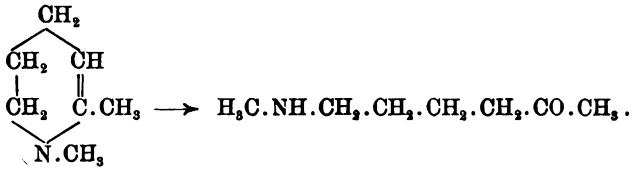
Wenn wir annehmen, daß auch die Spaltung des Lobelanins in Lösung diesen Verlauf nimmt, so kommen wir mit dem nicht isolierten Zwischenprodukt XII in den Bereich der Arbeiten von A. Lipp über Tetrahydro-pyridine, die für die Klarstellung der Reaktionsverhältnisse hier von großem Nutzen sind.[2]) Lipp hat nämlich gefunden, daß N-Methyl-tetrahydropyridine der Art, wie sie in XII angenommen ist, in wäßriger Lösung mit größter Leichtigkeit unter Wasseraufnahme in offene δ-Amino-carbonylverbindungen übergehen, z. B.

---

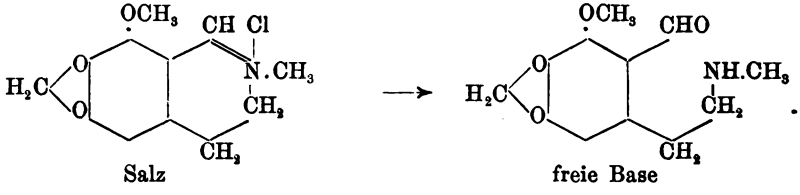
[1]) Da diese Spaltung sicher nicht quantitativ verläuft, so muß auch die andere Phenacylgruppe daran beteiligt sein.

[2]) A. Lipp u. Widnmann, A. 409, 79 (1915).

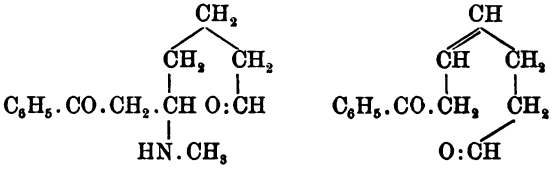
Digitized by Google



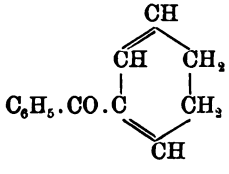
Ähnliche Verhältnisse sind schon früher von Roser beim *Cotarnin* und *Hydrastinin* angetroffen worden.



Im Falle des Lobelanins wird das Tetrahydropyridin-Derivat XII sich in gleicher Weise zum offenen Methylamino-aldehyd XIII umformen.



XV

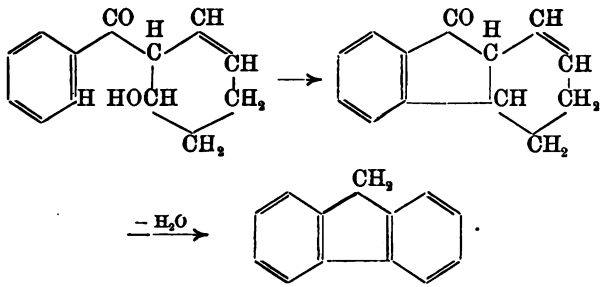


XIII ist gleichzeitig noch β-Aminoketon. Die leicht erfolgende Abspaltung von Methylamin, die sich daraus erklärt, führt zu XIV, und in diesem ungesättigten Ketoaldehyd sind alle Voraussetzungen enthalten, die bei der Spaltung zur Bildung des dritten, im Benzhydrol und Fluoren enthaltenen Benzolrings führen. Die Aldehydgruppe braucht sich nur gegen das Methylen des noch vorhandenen Acetophenonrestes zu kondensieren (XV). Durch intramolekulare Dehydrierung wird der neu entstandene Sechsring aromatisch unter gleich-

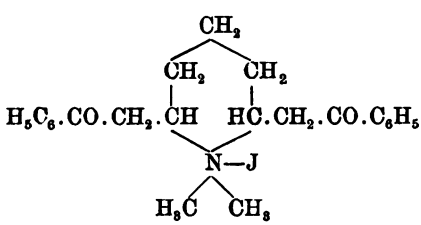
Digitized by Google

zeitigem Übergang von C:O in CHOH; es entsteht *Benzhydrol.*

Damit dürfte die eigenartige Überführung des Diphenacyl-N-methyl-piperidins (Lobelanins) in Acetophenon, Methylamin und Benzhydrol eine befriedigende Deutung gefunden haben. Wie man das Auftreten von Fluoren, das bei der sauren Spaltung zu 10—15 Proc. der Theorie entsteht, im Einzelnen zu erklären hat, entzieht sich dem näheren Einblick. Aus Benzhydrol wird es unter den Bedingungen der Versuche (unter Wasserabspaltung) nicht gebildet. Vielleicht formt sich der Fluorenring durch H_2O-Abspaltung aus einem aldolartigen Vorprodukt von XV, dermaßen, daß dann der neue Ring unter Eliminierung des Sauerstoffs aromatisch wird.



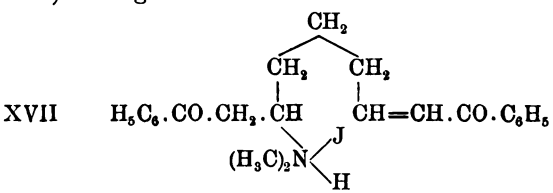
Ebenso wie die von vornherein schwer verständlichen Spaltungen so wird auch der unerwartet leichte Aufbruch des Piperidinrings durch die beiden zum Stickstoff β-ständigen Ketogruppen veranlaßt. Auch hier besteht wieder der scharfe Unterschied zwischen den beiden Keton-Alkaloiden Lobelanin und Lobelin und dem Glycol Lobelanidin, das sich der erschöpfenden Methylierung gegenüber normal verhält. Das Jodmethylat des Lobelanins (XVI) dagegen — das weniger eingehend untersuchte Salz des Lobelins verhält sich

XVI 

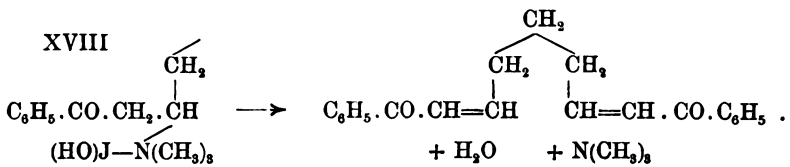
Digitized by Google

analog — ist so unbeständig, daß es sich alsbald nach seiner Bildung in das Jodhydrat des offenen ungesättigten tertiären Amins (XVII) umlagert.

XVII



XVIII



Die durch Abgabe der Säure an noch nicht umgesetztes Lobelanin (von dem 50 Proc. als Jodhydrat zurückerhalten werden) entstehende freie tertiäre Base von XVII wird weiter methyliert. Das Jodmethylat XVIII wird so als direktes Produkt der Methylierung erhalten. Als β-Ketobase spaltet das Ammoniumhydroxyd ungemein leicht Trimethylamin und Wasser ab und läßt so den N-freien Körper $C_{21}H_{20}O_2$, das doppelt ungesättigte Keton, das dann zu Dibenzoyl-heptan hydriert werden konnte, in Erscheinung treten.

Versuche.

Oxydation von Lobelanidin und Lobelin zu Lobelanin.

0,65 g Lobelanidin, in 3 ccm reinem Eisessig gelöst, wurden mit der Lösung von 0,35 g Chromtrioxyd in wenig Wasser und 2 ccm Eisessig eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten fügte man etwas wäßrige schweflige Säure hinzu, verdünnte mit Wasser und ätherte aus, nachdem vorher mit Soda alkalisch gemacht war. Die Ätherlösung der Base wurde mit einem kleinen Überschuß 2 n-Salzsäure ausgeschüttelt; dabei krystallisierten bereits 0,4 g von *Lobelanin-chlorhydrat* aus. Nach dem Absaugen des Salzes wurde die Mutterlauge

Digitized by Google

abermals mit Soda alkalisch gemacht, die Base in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Ätherlösung mit Pottasche durch ätherische Salzsäure wiederum als Chlorhydrat gefällt (0,3 g). Die beiden Präparate von Chlorhydrat schmolzen, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 196° und hielten die Mischprobe mit dem Salz des Lobelanins. Ebenso schmolz die frei gemachte Base ohne Depression mit beigemischter Lobelaninbase bei 98—99°, das Nitrat ebenso bei 156—157°.

In gleicher Weise wurde 0,2 g Lobelin mit 0,1 g Chromtrioxyd oxydiert. Das gewonnene Chlorhydrat schmolz bei 193°, ohne Depression im Gemisch mit einem Kontrollpräparat.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lobelanin.

1 g der Base wurde in 2 ccm Phenylhydrazin gelöst, dazu fügte man 4 ccm 50-proc. Essigsäure und brachte 1 Minute lang aufs siedende Wasserbad. Nach dem Erkalten fällte man mit Sodalösung, goß nach der Klärung die Flüssigkeit ab und knetete den schmierig ausgeschiedenen Niederschlag so lange mit Wasser durch, bis er flockig und filtrierbar wurde. Nach dem Trocknen wurde das Produkt mit Äther digeriert und zweimal aus Essigester umkrystallisiert. Feine hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 187° (u. Zers.).

3,528, 3,877 mg Subst.: 9,61, 10,55 mg CO_2; 2,27, 2,87 mg H_2O; 5,203 mg Subst.: 0,587 ccm N (19°, 725 mm).

$C_{34}H_{41}O_2N_5$ (551)	Ber.	C 74,02	H 7,49	N 12,70
	Gef.	„ 74,31, 74,24	„ 7,30, 7,13	„ 12,58.

Aus der Analyse geht hervor, daß kein Phenylhydrazon entstanden ist, sondern daß nur eine Anlagerung von Phenylhydrazin (ohne H_2O-Abspaltung) stattgefunden hat.

Lobelanin-N-oxyd.

2 g Lobelanin löste man in einer Mischung von 8 ccm 30-proc. Hydroperoxyd und 16 ccm Eisessig und ließ die Mischung zwei Tage lang stehen. Dann wurde mit Soda alkalisch gemacht und sofort ausgeäthert. Dabei krystallisiert das

Digitized by Google

in Äther schwer lösliche Oxyd meist schon im Schütteltrichter in langen, weißen Nadeln aus, die unscharf bei 84—86° schmolzen. Durch Zugabe von etwas Alkohol gelingt es, die Base in Lösung zu halten. Man trocknet diese Lösung mit Pottasche und fällt alsdann mit ätherischer Salzsäure das Chlorhydrat aus, das aus Alkohol in schönen Blättchen erhalten wird. Schmelzp. 169°.

3,641 mg Subst.: 9,11 mg CO_2, 2,27 mg H_2O.

$C_{22}H_{25}O_3N.HCl$ (387,5) Ber. C 68,3 H 6,73
Gef. „ 68,24 „ 6,98.

Reduktion des N-Oxyds. Nachdem die alkoholische Lösung der Base einige Zeit mit schwefliger Säure gestanden hatte, wurde nach Sodazusatz ausgeäthert und so reines Lobelanin vom Schmelzp. 98° isoliert (Mischprobe).

Die Entmethylierung des Lobelanins über sein N-Oxyd durch dessen Erhitzen mit 20-proc. Schwefelsäure führte nicht zum Ziel. Aus dem Einsatz wurde das Chlorhydrat vom Schmelzp. 169° zurückgewonnen.

Destillation von Lobelanin-chlorhydrat über Zinkstaub.

3,0 g Lobelanin-chlorhydrat wurden in der Reibschale mit 50 g Zinkstaub innig verrieben. Das Gemenge erhitzte man in einer Retorte, der eine Péligotröhre mit verdünnter Salzsäure als Vorlage angeschlossen war, unter Unterdruck im Ölbad bis auf 190—200° so lange, als noch etwas überdestillierte, etwa $1^1/_2$ Stunden. Das hellgelbe Öl wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung hinterließ nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ und Entfernen des Lösungsmittels 1,05 g reines, bei Raumtemperatur erstarrtes Acetophenon. Bei der Wiederholung des Versuchs wurde 1,0 g an Keton isoliert.

Da bei der Abspaltung von 1 Mol Acetophenon aus Lobelanin-chlorhydrat nur 0,97 g davon entstehen könnten, bei dem Prozeß ganz sicher ein nicht unerheblicher Teil flüchtig gegangen ist, da außerdem derartige Hitzereaktionen nie ganz glatt verlaufen, so stellt der quantitative Befund außer Zweifel, daß das Molekül des Alkaloids 2 Phenacylreste enthalten muß, im Einklang mit der auch durch andere Tatsachen bewiesenen Formel.

Digitized by Google

Abbau des Lobelanins zur Lobelinsäure.

Lobelanin-dioxim.

10 g Lobelanin-chlorhydrat werden in 50 ccm Alkohol, der mit 30 ccm Wasser verdünnt ist, gelöst, dazu fügt man die Lösung von 10 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 20 g Kaliumacetat in 50 ccm Wasser und erhitzt das klare Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbad. Nach 24 stündigem Stehen bei Raumtemperatur löst sich eine Probe in zugesetzter Natronlauge klar auf. Man gießt jetzt unter Umschütteln in verdünntes Ammoniak, filtriert den flockig ausgeschiedenen Niederschlag ab und trocknet ihn nach gründlichem Auswaschen mit Wasser im Vakuumexsiccator.

Das noch sehr unreine Rohprodukt wird zuerst aus Alkohol, dem wenig Pyridin zugemengt ist, dann nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Das Dioxim bildet kleine farblose glänzende Prismen und schmilzt bei 209° (u. Zers.). Die Ausbeute beträgt nur 4—5 g. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Essigester, spielend in Pyridin.

3,187 mg Subst.: 8,43 mg CO_2, 2,18 mg H_2O. — 4,340 mg Subst.: 0,458 ccm N_2 (18°, 705 ccm).

$C_{22}H_{27}O_2N_3$ (365)	Ber.	C 72,29	H 7,45	N 11,50
	Gef.	„ 72,14	„ 7,65	„ 11,68.

Die Ausbeute leidet darunter, daß anscheinend stereoisomere Dioxime entstehen. So wurde einmal eine einheitliche, in Alkohol viel leichter lösliche Substanz vom Schmelzp. 130° isoliert, die nach dem Lösen in siedendem Alkohol den Schmelzpunkt um 70° erhöhte, also anscheinend in die stabile Form umgelagert war. Diese Verhältnisse sind noch nicht genauer studiert worden. Die Verwendung des rohen Dioxim-Gemisches für die Beckmannsche Umlagerung verbietet sich wegen der sehr geringen Ausbeute an Dianilid.

Lobelinsäure-dianilid.

1 g reines Dioxim wird in kleinen Anteilen im Verlauf von etwa 5 Minuten in die eisgekühlte Mischung von 3 ccm Thionylchlorid und 7 ccm alkoholfreien Chloroforms eingetragen. Die klare, hellgelbe Lösung überläßt man außerhalb der Kühlung der Selbsterwärmung, durch die die Temperatur auf 28° gesteigert wird; dabei vertieft sich die

Digitized by Google

Farbe. Nun setzt man rasch Eis zu, trennt das Chloroform ab und schüttelt die wäßrige Phase nochmals mit Chloroform aus. Die Chloroformauszüge werden in dem Scheidetrichter, in dem sich das Chlorhydrat des Dianilids zum Teil als Harz ausgeschieden hat, mit Sodalösung ausgeschüttelt, bis alles gelöst ist. Nachdem das Chloroform der mit Pottasche getrockneten Lösung, zuletzt im Vakuum, verdampft ist, bleibt das Dianilid krystallisiert zurück. Durch Anreiben mit Methylalkohol werden einige Schmieren und mitentstandenes Isonitril entfernt, schließlich krystallisiert man aus dem gleichen Lösungsmittel, in dem die Substanz ziemlich schwer löslich ist, um. Beinahe farblose Nädelchen vom Schmelzp. 218—219° (ohne Zers.). Ausbeute 0,6 g. Das umgelagerte Isomere ist in Natronlauge nicht mehr löslich.

5,048 mg Subst.: 13,325 mg CO_2, 3,40 mg H_2O.

$C_{22}H_{27}O_2N_3$ (365)	Ber. C 72,29	H 7,45
	Gef. „ 72,01	„ 7,54.

Lobelinsäure.

0,5 g des Dianilids werden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Einschlußrohr 2 Stunden auf 100°, dann noch eine Stunde auf 140° erhitzt.

Die kaum gefärbte salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbad zur Sirupdicke eingedampft und dann im Vakuumexsiccator über festem Ätzkali von der noch vorhandenen Salzsäure befreit. Hierauf nimmt man in einigen ccm Wasser auf, entfernt die Cl-Ionen durch Schütteln mit Silbercarbonat, beseitigt im Filtrat mitgegangene Ag-Ionen durch einige Blasen Schwefelwasserstoff, filtriert abermals und dampft nun wieder im Vakuumexsiccator zur Trockne. Der helle, Anilin enthaltende Rückstand, der von Krystallen durchsetzt ist, wird mit absolutem Alkohol angerieben, der die Lobelinsäure ungelöst läßt. Das schon nahezu reine Produkt wurde zur Analyse aus 75-proc. Alkohol umkrystallisiert zu schön ausgebildeten spindelförmigen Gebilden, die gebogene Kanten zeigen. Die Aminosäure schmilzt bei 225—228° unter lebhafter Zersetzung. Bei 100° im Vakuum getrocknet erfuhr sie keinen

Digitized by Google

Gewichtsverlust. Sie ist leicht löslich in Wasser, kaum in organischen Lösungsmitteln.

4,187, 3,436 mg Subst.: 8,58, 7,03 mg CO_2, 3,00, 2,40 mg H_2O.

$C_{10}H_{17}O_4N$ (215)	Ber.	C 55,79	H 7,96
	Gef.	„ 55,89, 55,80	„ 8,02, 8,10.

Goldsalz. Aus der salzsauren Lösung der Säure mit $AuCl_4H$. Gelbe Prismen vom Zersetzungsp. 215—217°.

3,712 mg Subst.: 2,94 mg CO_2, 2,94 mg H_2O, 1,319 mg Au.

$C_{10}H_{17}O_4N.AuCl_4H$ (555)	Ber.	C 21,62	H 3,26	Au 35,52
	Gef.	„ 21,61	„ 3,17	„ 35,53.

Abbau von Lobelanin zu Scopolinsäure. (E. Dane.)

Zur Lösung von 4,2 g Lobelanin in 160 ccm 33-proc. Schwefelsäure läßt man bei Wasserbadtemperatur langsam, innerhalb $1^1/_2$ Stunden eine Lösung von 9,5 g Chromtrioxyd, das 1,9 fache der theoretischen Menge, in 50 ccm Wasser zutropfen. Durch Anwendung der starken Säure vermeidet man fast ganz die Abscheidung von Lobelanin-chromat, die den Verlauf der Oxydation stark stört.

Zu Anfang wird das Oxydationsmittel rasch verbraucht, nach der angegebenen Zeit ist noch eine erhebliche Menge von Chromsäure vorhanden. Nach dem Erkalten hat sich Benzoesäure ausgeschieden. Man reduziert die überschüssige Chromsäure mit schwefliger Säure, äthert die Lösung 2—3 mal aus und gewinnt aus dem Äther 2,5 g reiner *Benzoesäure.* Berechnet sind 3,1 g, so daß 80 Proc. isoliert werden. — Aus der ausgeätherten Lösung werden Schwefelsäure und Chromisalz durch heiß gesättigtes Barytwasser in der Hitze ausgefällt, die von $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' vollkommen freie Lösung wird auf dem Wasserbad, zuletzt im Vakuumexsiccator eingedampft. Sie hinterläßt 4- und 6-seitige Tafeln, denen nur wenige Schmieren anhaften. Ausbeute 1,1 g = 42 Proz. d. Th. Zur Analyse wurde die Säure dreimal aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene Präparat schmolz, bei 100° im Vakuum getrocknet, bei 225—226° nach längerem vorherigem Sintern, und war in jeder Beziehung identisch mit der von E. Schmidt[1]) und K. Hess[2]) als Oxydations-

[1]) Ar. **247**, 79 (1909); **253**, 497 (1915). B. **49**, 169 (1916).

[2]) B. **48**, 2066 (1915).

Digitized by Google

produkt des Scopolins beschriebenen Säure. Mit einem Vergleichspräparat, das wir Herrn K. Hess verdanken, gab unsere Säure keine Schmelzpunktsdepression. Sie unterschied sich auch in nichts von diesem.

5,967 mg Subst. verloren i. V. bei 110° innerhalb 5 Stunden 0,495 mg an Gewicht. Für 1 H_2O Ber. 8,78. Gef. 8,28. 3,734 mg getrockn. Subst.: 7,050 mg CO_2, 2,260 mg H_2O. — 4,255 mg Subst.: 0,284 ccm N_2 (21°, 718 mm).

$C_8H_{13}O_4N$ (187)	Ber.	C 51,34	H 6,95	N 7,49
	Gef.	„ 51,49	„ 6,77	„ 7,27.

Der Hofmannsche Abbau des Lobelanins.

9 g Lobelanin werden in einem kleinen Rundkolben mit 15 g Methyljodid übergossen; nach dem Durchmischen tritt lebhafte Reaktion ein, die man nach Verbindung des Kolbens mit einem Rückflußkühler zu Ende gehen läßt. Nach einigen Stunden wird der Überschuß an Methyljodid im Vakuum abdestilliert und hierauf der schmierige hellbraune Rückstand in der eben nötigen Menge heißen Methanols gelöst. Beim Erkalten krystallisieren 1,5—2 g Lobelaninjodhydrat aus. Überführung des Salzes in die Base vom Schmelzp. 98°.

Das methylalkoholische Filtrat wird mit Wasser versetzt, die noch klare Lösung schüttelt man mit einem geringen Überschuß frisch gefällten Silberoxyds durch, bis in einer Probe kein Jod mehr nachzuweisen ist. Dabei wird sofort Trimethylamin abgespalten.

In einem besonderen Versuch, der bei 0° durchgeführt wurde, destillierte man die Base im Vakuum in eine mit Salzsäure beschickte Vorlage und fällte nach dem Einengen mit Goldchlorid. Schmelzpunkt des Chloro-aurats bei 240° (u. Zers.).

0,0780 g Subst.: 0,0387 g Au.

$C_5H_9N.AuCl_4H$	Ber. Au 49,40	Gef. Au 49,62.

Vom Silberjodid wird abgesaugt, der Niederschlag erst mit Wasser, dann mit Äther gewaschen, dann wird das gesamte Filtrat nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, die Ätherlösung zur Entfernung von Trimethylamin und Methanol zweimal mit Wasser gewaschen und schließlich mit je 5 ccm n/5-Salzsäure fraktioniert ausgeschüttelt. Die 14. Fraktion reagierte sauer. Der Säureverbrauch ent-

Digitized by Google

spricht 4,7 g Lobelanin, dessen Chlorhydrat aus Fraktion 4 bis 11 nach kurzem Stehen auskrystallisierte. Es wurden bei einer größeren Anzahl von Versuchen nahezu 50 Proc. des eingesetzten Lobelanins jeweils zurückgewonnen.

Aus den Fraktionen 2—4 krystallisierten langsam kurze weiße Nadeln aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 236° (u. Zers.).

4,109, 4,296 mg Subst.: 10,29, 10,78 mg CO_2, 2,74, 2,86 mg H_2O. — 3,380 mg Subst.: 0,187 (21°, 721 mm), 0,121 (23°, 721 mm) ccm N.

$C_{23}H_{29}NO_3.HCl$ (403,5)

Ber.	C 68,37	H 7,49	N 3,47
	„ 68,32, 68,30	„ 7,46, 7,45	„ 3,96, 3,92.

Die Base, aus dem Salz mit Soda frei gemacht, krystallisierte aus dem zur Aufnahme verwendeten Äther in Nadeldrusen vom Schmelzp. 164°. Sie ist in Äther schwer löslich.

Der Analyse nach dürfte das Chlorhydrat der aufgespaltenen tertiären Carbinolbase von der Konstitution $C_6H_5.CO.CH_2.CH.(N[CH_3]_2).(CH_2)_3.CHOH.CH_2.CO.C_6H_5$ vorliegen. Eine nähere Untersuchung der nur in geringer Menge entstehenden Substanz ist nicht ausgeführt worden, nachdem ohnehin die Untersuchung der stickstofffreien Abbauprodukte die angestrebte Aufklärung brachte.

Der neutrale Anteil.

Die mit Salzsäure von Basen befreite Ätherlösung gibt an Soda wenig Benzoesäure ab. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein brauner Sirup zurück (2,7—3 g), stark ungesättigt und in keinem Fall zur Krystallisation geneigt. In alkoholischer Lösung mit Palladiumschwarz und Wasserstoff hydriert, nimmt das neutrale Produkt die 2 Mol entsprechende Menge Wasserstoff auf. Nach dem Eindunsten der alkoholischen Lösung erstarrt der Rückstand größtenteils zu farblosen Tafeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel scharf bei 56—57° schmolzen. Die Krystalle sind würfelförmig, während die Substanz aus Petroläther auch in langen Nadeln erhalten wurde. Es handelt sich um *Dibenzoyl-heptan.*

3,602, 4,131 mg Subst.: 10,800, 12,395 mg CO_2, 2,545, 3,080 mg H_2O.

$C_{21}H_{24}O_2$ (308)	Ber.	C 81,77	H 7,84
	Gef.	„ 81,80, 81,68	„ 7,91, 8,34.

Für das aus Azelaylchlorid und Benzol nach Friedel-Crafts dargestellte Diketon ist der Schmelzpunkt zu 44°

Digitized by Google

angegeben.[1]) Ein zum Identitätsnachweis bereitetes Präparat schmolz indessen bei 56° und hielt die Mischprobe mit dem aus Lobelanin gewonnnenen Abbauprodukt.

Oxydation des Diketons zur Benzoyl-heptylsäure. 1 g Diketon wurde in 10 ccm stabilem Eisessig mit 1 g Chromtrioxyd (in wenig Wasser gelöst, dazu 5 ccm Eisessig) 2 Stunden lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit fügte man weitere 0,6 g Chromtrioxyd, in 4 ccm Eisessig gelöst, hinzu und ließ die Oxydation noch 3 Stunden vor sich gehen. In einer Vorlage mit Barytwasser, die über einen Rückflußkühler angeschlossen war, schieden sich in 3 Versuchen die nur 0,55, 0,54 und 0,65 Mol CO_2 entsprechenden Mengen von Bariumcarbonat ab. Das unverbrauchte Oxydationsmittel wurde jetzt mit schwefliger Säure reduziert, dann fügte man 10 ccm 20-proc. Schwefelsäure zu und destillierte im Vakuum Essigsäure und Wasser ab. Durch Digerieren des Rückstands mit Wasser ließen sich 0,5 g eines krystallisierten Oxydationsproduktes isolieren, das nach dem Trocknen mit Petroläther ausgekocht wurde. Ein kleiner Anteil blieb ungelöst, ließ sich aber aus alkoholhaltigem Petroläther umkrystallisieren. Aus dem gleichen Gemisch wurde auch die aus dem Petrolätherextrakt gewonnene Krystallisation erneut gereinigt. Man gelangte so zu schönen breiten Nadeln vom Schmelzp. 84—85°.

4,026, 3,476 mg Subst.: 10,63, 9,18 mg CO_2, 2,86, 2,46 mg H_2O.
$C_{14}H_{18}O_3$ (234) Ber. C 71,76 H 7,74
Gef. „ 71,95, 72,04 „ 7,94, 7,92.

Ein zum Vergleich bereitetes Präparat von *ω-Benzoyl-n-heptylsäure* schmolz auch bei 84° und gab mit dem aus dem Diketon erhaltenen Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

In der Petrolätherlösung wurde *Benzoesäure* vorgefunden, ferner gingen 0,3 g dieser Säure (roh) in den Äther, mit dem man die ursprüngliche wäßrige Lösung ausschüttelte. Endlich gab die im Apparat durchgeführte Extraktion dieser Lösung mit Äther noch 0,2 g unreiner, stark gefärbter Substanz. Nachdem sie mit Gasolin von Schmieren befreit war, ließ sie sich aus Chloroform-Petroläther zu kurzen Prismen vom Schmelzp. 93—95° (nicht scharf) umkrystallisieren.

[1]) Etaise, a. a. O.

Digitized by Google

Leicht löslich in Wasser. Zur weiteren Reinigung reichte die kleine Menge nicht. Obwohl eine Mikroanalyse nur schlecht stimmende Werte gab (C 50,69, H 7,59 statt C 52,5 H 7,5), halten wir diese Säure doch für *Pimelinsäure* (Schmelzp. 105°). Mit Glutarsäure gab sie starke Schmelzpunktserniedrigung.

1,9-Diphenyl-1,9-dioxy-n-nonan.

Hydriert man das rohe doppelt ungesättigte Keton anstatt in Alkohol in Eisessig, so erhält man das gesättigte Glycol. 3,5 g Substanz in 12 ccm stabilem Eisessig nahmen unter Vermittlung von 0,5 g Palladium in 3 Stunden 925 ccm H_2 (red.) auf. Bei Anwendung von Platinoxyd (Adams) verläuft die Hydrierung rascher. Die filtrierte Lösung wird in Wasser eingegossen, das ausgeschiedene Produkt in Äther aufgenommen, die Ätherlösung eingedampft und ihr Inhalt im Hochvakuum destilliert. Fast die ganze Substanz geht bei einer Badtemperatur von 210—220° als farbloser Sirup über, der nach einigem Stehen von einzelnen Zentren aus zu einer campherartigen Masse krystallisiert.

4,151 mg Subst.: 12,22 mg CO_2, 3,35 mg H_2O.

$C_{21}H_{28}O_2$ (312) Ber. C 80,72 H 9,04
Gef. „ 80,31 „ 9,05.

Oxydation des Glycols zum Diketon. 1,4 g Glycol, in 8 ccm Eisessig gelöst, wurden unter gelinder Kühlung — die Temperatur wurde unter 20° gehalten — ziemlich rasch mit der Lösung von 1,5 g Chromtrioxyd in 2 ccm H_2O, der 3 ccm Eisessig zugefügt wurden, zusammengebracht. Nachdem die Reaktion in der Hauptsache vorüber war, ließ man noch 3 Stunden lang bei Raumtemperatur stehen, fügte etwas schweflige Säure und dann Wasser zu bis zur beginnenden Abscheidung des Oxydationsproduktes, das beim Anreiben sehr rasch krystallin wird. Dann fällte man vollständig aus, saugte ab, trocknete und krystallisierte zweimal aus Gasolin um. Lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 57°, im Schmelzpunkt und in allen Eigenschaften identisch mit dem früher beschriebenen *Dibenzoyl-heptan.*

Hat man das Glycol nicht durch Destillation gereinigt, so krystallisiert das Diketon schwierig. Man destilliert es dann zweckmäßig im Hochvakuum. Das Destillat krystallisiert nach dem Animpfen sofort durch.

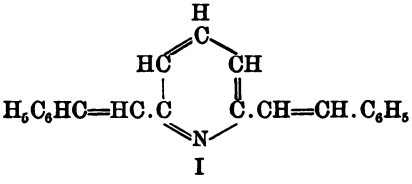
Digitized by Google

Synthesen der Lobelia-Alkaloide[1]);

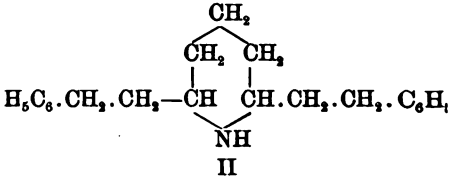
von *Heinrich Wieland* und *Irmgard Drishaus.*

1. Die Synthese von Lobelan.

Als geeignetes Material zum Eintritt in den Strukturkreis der Lobeliagruppe bietet sich das durch Kondensation von α,α'-Dimethyl-pyridin (Lutidin) mit 2 Mol. Benzaldehyd gut gewinnbare Dibenzal-derivat, das *α,α'-Distyryl-pyridin* (I)[2]) dar:



I



II

Durch Hydrierung mit Natrium und Alkohol wurde die Base (gemeinsam mit W. Wenner) in *α,α'-Diphenäthyl-piperidin* (II) übergeführt, das nach unserer Konstitutionsbestimmung[3]) mit *nor-Lobelan* identisch sein sollte. In der Tat wurde durch Methylierung am Stickstoff daraus ein Jodmethylat erhalten, das mit dem Jodmethylat des Lobelans vollkommen identisch war.

Neben *nor*-Lobelan, dem nach den später folgenden Ausführungen die *cis*-Konfiguration zuerteilt werden muß, das also die inaktive *meso*-Base darstellt, gewann man durch Hydrierung von Dibenzal-lutidin eine isomere, ebenfalls gesättigte Base, von der sich ein von dem des *meso*-Lobelans verschiedenes Jodmethylat darstellen ließ. Die ölige Base wurde als Chlorhydrat isoliert. Es kann kaum zweifelhaft sein, daß man in dieser stereoisomeren Reihe die der *trans*-Lobelane anzunehmen hat. Als Racemverbindungen müßten die einzelnen Glieder in optisch-aktive Antipoden spaltbar sein.

---

[1]) IV. Abhandlung über Lobelia-Alkaloide.

[2]) Schuster, B. 25, 2398 (1892).

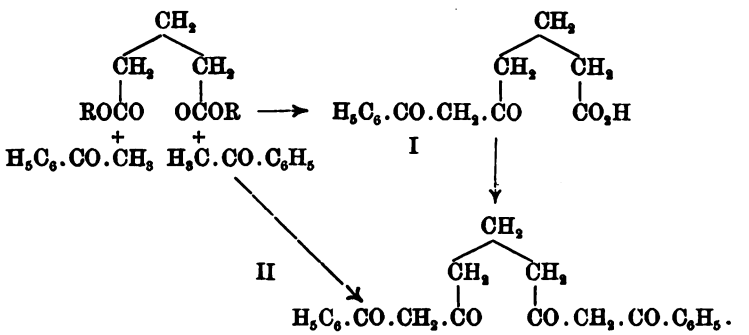
[3]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

Digitized by Google

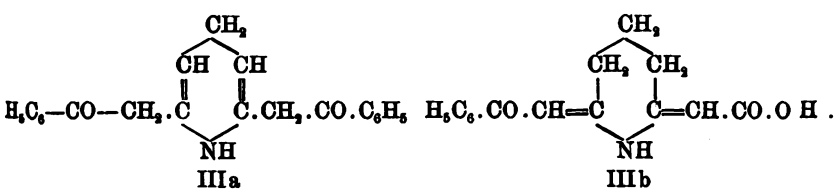
2. Die Synthesen von Lobelanidin, Lobelanin und Lobelin.

Um von Anfang an die beiden Sauerstoffatome des Moleküls in die richtige Stellung zu bringen, strebte man an, von der Azelainsäure bzw. vom Dibenzoyl-heptan aus über Bromderivate den Ringschluß mit Ammoniak und Methylamin zu erreichen, in dem der Abbaureaktion entgegen gerichteten Sinne.

Besseren Erfolg als diese Versuche brachte das Ergebnis der Kondensation von Glutarsäureester mit 2 Mol Acetophenon durch Natriumamid. Es entsteht dabei das gewünschte Tetraketon II neben der Diketo-carbonsäure I, deren Ester durch erneute Kondensation mit Acetophenon, so die Ausbeute erhöhend, auch in II übergeführt werden konnte:



Das Tetraketon 1,7-*Dibenzoyl-heptadion*-2,6 (II) hat als zweifaches 1,3-Diketon die Natur eines Enols und dieser Umstand hat bei der Bildung des heterocyclischen Ringes Folgen gehabt, die für den Fortgang der Synthese störend waren. Die Umsetzung mit Ammoniak, die erst durch Einleiten von NH_3 in die Schmelze des Tetraketons bei 100° zu



Digitized by Google

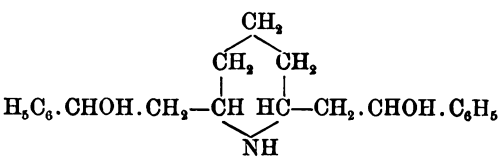
erreichen war, ergab nämlich nicht das gewollte α,α'-Diphenacyl-dihydropyridin (IIIa), sondern das isomere *α,α'-Diphenacyliden-piperidin* (IIIb):

Das prachtvoll krystallisierte Reaktionsprodukt ist von goldgelber Farbe und besitzt als Divinylamin-Derivat nur äußerst schwach basische Eigenschaften.

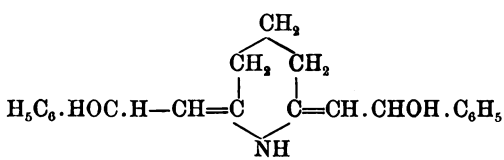
Man hatte gehofft, von dieser Verbindung aus durch Hydrierung leicht zum *nor-Lobelanidin* (IV) zu gelangen, der sekundären Glykolbase, die neuerdings auch in der Lobeliapflanze aufgefunden worden ist und mit deren Besitz man auch die Synthese der übrigen Alkaloide in der Hand hatte. Doch hat es mühevolle Arbeit und zahllose Versuche gekostet, bis dieses Ziel erreicht war.

Die direkte Reduktion mit Natrium und Alkohol schlug fehl, weil Zwischenprodukte auf Seitenwegen, wahrscheinlich durch Kondensation, verloren gehen. Die katalytische Hydrierung der in fast allen Lösungsmitteln kaum löslichen Substanz gelang schließlich mit Platinoxyd in Pyridin, ging aber nicht über die Hydrierung der beiden Carbonylgruppen hinaus. Die semicyclischen Doppelbindungen lehnten jede Wasserstoffaufnahme hartnäckig ab.

IV



V



Die doppelt ungesättigte Glykolbase V wurde in zwei isomeren Formen erhalten, beide gut krystallisiert und farblos, von den Schmelzpp. 148° und 173°. Wir bezeichnen sie als α- und *β-nor-Lobelanidien.* Ihre Basizität hat sich gegenüber der Diketobase IIIb gesteigert; sie liefern in Äther mit HCl Chlorhydrate, die indes durch Wasser vollkommen gespalten werden.

Digitized by Google

Durch energische Hydrierung mit Natrium und Alkohol kommt man von den beiden Basen V aus in die Lobelia-Reihe, aber leider unter Verlust des Sauerstoffs. Es wird in der Hauptsache ein Gemisch der beiden stereoisomeren *nor-Lobelane* erhalten, mit dem wir uns als abseits von unserem Ziel liegend nicht näher beschäftigt haben.

Dagegen war die Hydrierung von *β-nor*-Lobelanidien mit Aluminium-amalgam in Äther erfolgreich. Man isolierte aus dem Basengemisch, das sich schon durch die neutrale Reaktion der wäßrigen Chlorhydrat-Lösung von den ungesättigten Verbindungen unterschied, das Chlorhydrat einer Base $C_{21}H_{27}O_2N$, das ebenso wie die freie krystallisierte Base (Schmelzp. 120°) durch Analyse, Schmelzpunkt und Vergleich der Eigenschaften mit dem natürlichen *nor-Lobelanidin*[1]) identifiziert wurde. Eine stereoisomere ölige Begleitbase ließ sich durch Oxydation mit Chromsäure in *nor*-Lobelanin überführen, das ebenfalls unter den natürlichen Alkaloiden aufgefunden wurde.[1]) Da man *nor*-Lobelanidin bereits zur tertiären Base Lobelanidin methyliert hat, da Lobelanidin durch Oxydation sowohl in Lobelanin, wie auch in *rac.*-Lobelin hat übergeführt werden können, da endlich aus *rac.*-Lobelin die natürliche *l*-Base durch Spaltung mit *d*-Weinsäure gewonnen wurde[1]), so sind jetzt mit dem wichtigsten Alkaloid der Pflanze, dem *l-Lobelin*, drei seiner Begleiter, *nor-Lobelanidin, Lobelanidin* und *Lobelanin* synthetisch dargestellt. Dazu kommt noch als fünftes synthetisches Alkaloid das bereits erwähnte, in der Pflanze ebenfalls aufgefundene *nor-Lobelanin*, zu dem *nor*-Lobelanidin glatt dehydriert werden kann.

3. Zur Stereochemie der synthetisch erhaltenen Basen.

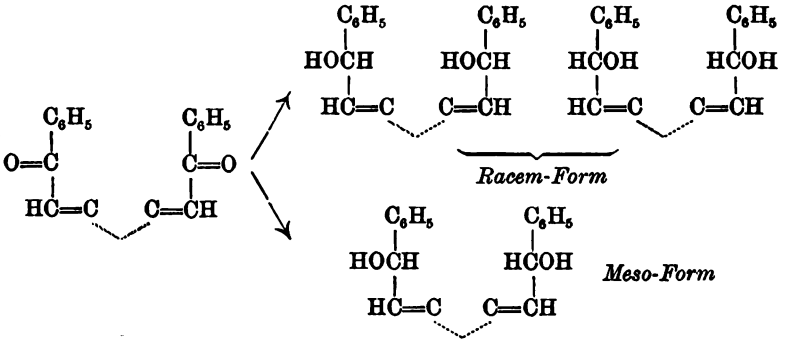
Die mit dem *nor*-Lobelanidin der Pflanze identische Base ist nicht das Hauptprodukt der Endhydrierung. Daneben entsteht in überwiegender Menge eine isomere ölige

[1]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Digitized by Google

Base, die, wie später ausgeführt wird, auch zu *nor*-Lobelanin dehydriert werden konnte.

Beschäftigen wir uns zuerst mit den beiden stereoisomeren *nor*-Lobelanidienen, die durch katalytische Hydrierung der gelben Ausgangsbase erhalten worden sind und denen zweifellos die Konstitution gemäß V zukommt. Bei der Hydrierung der beiden Carbonylgruppen in IIIb entstehen zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, die, wie die beiden sekundären Carbinolgruppen im Fall der Weinsäure, gleichartig substituiert sind. Damit ist gesagt, daß das doppelt ungesättigte Carbinol V in zwei inaktiven Formen, als Racemverbindung und als Mesoverbindung, gebildet werden kann, wobei von dem Auftreten durch die Doppelbindungen bedingter *cis-trans*-Isomerer abgesehen werde.[1]) In abgekürzter Form stellen sich diese Verhältnisse folgendermaßen dar:



Die nachfolgende Hydrierung der Doppelbindungen gibt erneut Anlaß zum Auftreten sterisch isomerer *nor*-Lobelanidine, da wieder zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome und zwar im Piperidinring auftreten, die wiederum gleichartig substituiert sind. Es können sich sowohl aus der

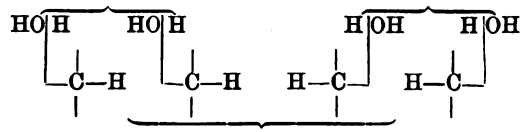
[1]) Da das doppelt ungesättigte Diketon, von dem man ausging, eine einheitliche Substanz darstellt, ist das Auftreten dieser Art von Isomerie nicht wahrscheinlich, um so weniger, als die große Resistenz der —C=C-Doppelbindung, namentlich auf der quartären Seite ihre Beteiligung an der Wasserstoffaufnahme im Sinne einer 1,4-Addition so gut wie ausschließt.

Digitized by Google

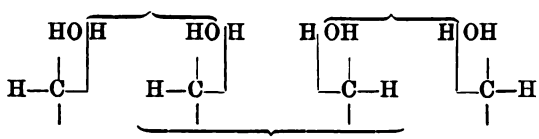
Racemform des *nor*-Lobelanidiens wie aus seiner Mesoform je drei *nor*-Lobelanidine bilden.

Wir wollen der Kürze halber den Substituenten $C_6H_5 . CHOH . CH_3$— durch das einfache Symbol —HCOH— ausdrücken und nur die Konfiguration des ihm angehörenden asymmetrischen C-Atoms in der üblichen Weise kenntlich machen. Die Verknüpfung der neuen asymmetrischen C-Atome im Ring sei einfach durch 2 Striche angedeutet. Dann leiten sich nachstehende Isomerien für *nor*-Lobelanidin ab:

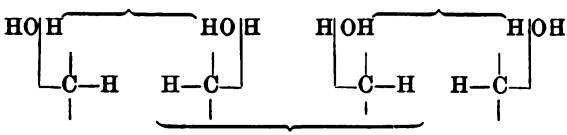
A. Aus der Racemform von *nor*-Lobelanidien.



Biracemat I

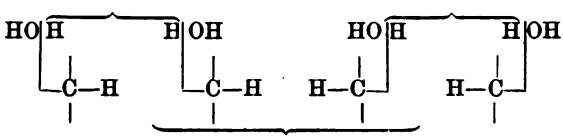


Biracemat II

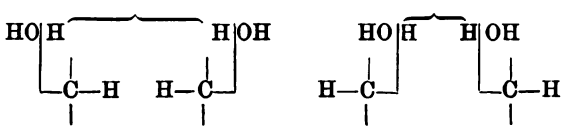


Mesoracemat I

B. Aus der Mesoform von *nor*-Lobelanidien.



Mesoracemat II



Dimesoform I Dimesoform II

Es lassen sich nach dieser Ableitung vom *rac.* Lobelanidien zwei diracemische und ein mesoracemisches, von seiner Mesoform ein mesoracemisches und zwei zweifach intramolekular kompensierte (Dimeso-) *nor*-Lobelanidine erwarten.

Digitized by Google

Wir wissen nun aus den voranstehend mitgeteilten Ergebnissen, daß in den natürlichen Lobelia-Alkaloiden die beiden Asymmetriezentren in der Seitenkette im Verhältnis der *meso*-Konfiguration zueinander stehen. Wenn dem so ist, dann kann, wenn nicht ein unvorhergesehener und kaum zu erwartender Konfigurationswechsel bei der zweiten Hydrierung eintritt, aus der Racemform des *nor*-Lobelanidiens das natürliche *nor*-Lobelanidin *nicht* entstehen. Es ist uns nicht gelungen, aus der α-Base vom Schmelzp. 148° zu diesem Hydrierungsprodukt zu kommen, und da es aus dem β-Isomeren erhalten wird, so muß *α-nor-Lobelanidien die Racemform, β-nor-Lobelanidien die Mesoform darstellen.*

Dagegen hat sich aus dem Gemisch der stereoisomeren Hydrierungsprodukte von *α-nor*-Lobelanidien durch Oxydation mit Chromsäure in ansehnlicher Menge ein mit dem natürlichen Alkaloid identisches *nor-Lobelanin* gewinnen lassen. Dieses kann, wie sich aus den Raumformeln ohne weiteres ergibt, nur aus dem Mesoracemat I entstanden sein.

Wir wissen ferner, daß das natürliche *nor*-Lobelanidin mit einer der beiden Dimeso-formen identisch ist, nachdem früher bewiesen wurde, daß dieser Konfiguration das natürliche Lobelanidin zugehört.

Die andere Mesoform, die nicht mit *nor*-Lobelanidin identisch ist, muß nach Aufhebung der Asymmetriezentren in den Ketten, d. h. durch Oxydation zum Diketon, ebenfalls in die natürliche Lobeliagruppe einmünden, d. h. natürliches *nor*-Lobelanin entstehen lassen. Dies ist in der Tat auch der Fall.

Damit erscheinen die sterischen Verhältnisse bei unserer Synthese wenigstens für ihre wichtigsten Produkte *nor*-Lobelanidin und *nor*-Lobelanin geklärt. Die vollständige Untersuchung der übrigen Isomeren bildet eine noch nicht erledigte Aufgabe. Es läßt sich immerhin voraussagen, daß die Biracemate I und II sowie Mesoracemat II keinen Zugang in die natürliche Alkaloidgruppe eröffnen, es sei denn, daß die Meso-Umlagerung an den beiden asymmetrischen Ring-C-Atomen irgendwie gelingt.

Digitized by Google

Synthese von Lobelan.

Hydrierung von Dibenzal-lutidin.

3 g der Dibenzal-verbindung werden, in 250 ccm absolutem Alkohol, in der üblichen Weise durch allmähliche Zugabe von 20 g Natrium in der Siedehitze reduziert. Nach Verbrauch des Natriums neutralisiert man mit Salzsäure, treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab und äthert die alkalisch gemachte Lösung erschöpfend aus. Aus der Ätherlösung werden die Basen mit $^n/_{10}$-HCl ausgeschüttelt bis zur Reaktion gegen Kongopapier.

Nach kurzer Zeit krystallisiert das Gemisch der Chlorhydrate der beiden stereoisomeren *nor*-Basen, der α,α'-Diphenäthyl-piperidine aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren wird das schwerer lösliche Salz des *meso-nor*-Lobelans auf den Schmelzp. 195° gebracht. Es sind farblose glänzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. Die wäßrige Lösung des Salzes bläut Kongopapier nicht, Permanganat wird in schwefelsaurer Lösung nicht entfärbt.

4,216 mg Subst.: 11,82 g CO_2, 3,25 mg H_2O.

$C_{21}H_{27}N.HCl$ (329,5)	Ber.	C 76,46	H 8,46
	Gef.	„ 76,46	„ 8,63.

Das *Chlorhydrat der isomeren Base* wird dadurch gewonnen, daß man die wäßrigen Mutterlaugen der beschriebenen Krystallisation einengt und die so erhaltenen, bedeutend niedriger schmelzenden und leichter löslichen Salze zuerst aus $^n/_{10}$-, dann aus $^n/_1$-Salzsäure umkrystallisiert, bis ein Schmelzpunkt von 154—156° erreicht ist. Dann wird Methylalkohol–Äther angewandt, aus dem bei geeigneter Konzentration zuerst noch beigemengtes *cis*-Chlorhydrat vom Schmelzp. 195° auskrystallisiert. Weiterer Ätherzusatz bringt die breiten Nadeln vom Salz der isomeren Base zur Krystallisation, das auch bei wiederholter Umkrystallisation den Schmelzp. 162—165° beibehält. — Kaliumjodid fällt aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrates das schwer lösliche *Jodid*. Aus Methanol–Äther kommt es in farblosen zu dichten Büscheln angeordneten Nädelchen vom Schmelzp. 187—189°.

Digitized by Google

Das Jodhydrat der *cis*-Base schmilzt bei 187°. Mischschmelzpunkt jedoch bei 160—170°.

Analyse des *trans*-Jodhydrats.

3,963 mg Subst.: 8,70 mg CO_2, 2,46 mg H_2O.

$C_{21}H_{27}N.HJ$ (421)	Ber.	C 59,97	H 6,65
	Gef.	„ 59,87	„ 6,95.

Die Krystallform dieses Chlorhydrats ist der des Isomeren ähnlich, die Nadeln sind vielleicht etwas schmäler. Gegen Permanganat ist die Base ebenfalls beständig.

Lobelan-jodmethylat,

Die Base aus dem Chlorhydrat vom Schmelzp. 195°, die nur als im Vakuum unzersetzt destillierbares Öl isoliert wurde — Lobelan selbst wurde auch nicht in festem Zustand erhalten —, reagiert schon in der Kälte mit Methyljodid. Das in Wasser schwer lösliche Jodmethylat, daß durch Schütteln mit Äther und Natronlauge von den Salzen der sekundären und tertiären Base befreit wird, läßt sich aus Methylalkohol gut umkrystallisieren. Ein Präparat besaß den Schmelzp. 229° und gab mit Lobelan-jodmethylat, das aus Lobelanidin bereitet war[1]), keine Erniedrigung. Durch weiter getriebene Reinigung wurde der Schmelzpunkt auf 234° erhöht. Fast farblose Blättchen, die sich am Licht gelb färben.

3,915 mg Subst.: 8,85 mg CO_2, 2,58 g H_2O.

$C_{22}H_{29}N.JCH_3$ (449)	Ber.	C 61,47	H 7,13
	Gef.	„ 61,65	„ 7,32.

In analoger Weise wurde aus der Base vom Chlorhydrat 162—165° ein Jodmethylat dargestellt. Aus sehr wenig Methanol umkrystallisiert lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 217—219°.

4,398 mg Subst. (bei 100° i. V. getr.): 9,86 mg CO_2, 2,84 mg H_2O.

$C_{22}H_{29}N.JCH_3$ (449)	Ber.	C 61,47	H 7,13
	Gef.	„ 61,14	„ 7,23.

[1]) A. 444, 61 (1925).

Digitized by Google

Synthese von *nor*-Lobelanidin und *nor*-Lobelanin.

Kondensation von Glutarsäureester mit Acetophenon.

188 g Glutarsäure-äthylester (1 Mol) und 480 g Acetophenon (4 Mol) werden in 1500 ccm absolutem Äther gelöst. In diese Lösung trägt man unter Eiskühlung und dauerndem Schütteln nach und nach 156 g (4 Mol) fein gepulvertes frisches Natriumamid ein. Die Reaktion kommt langsam in Gang; sie ist beendet, nachdem das Reaktionsgemisch 16 Stunden lang unter Kühlung sich selbst überlassen gewesen ist. Dann ist der Inhalt des (durch ein aufgesetztes $CaCl_2$-Rohr gegen Feuchtigkeit geschützten) Kolbens zu einem braunen krystallinen Brei erstarrt. Man setzt nun vorsichtig unter guter Außenkühlung Eisstücke zu und so viel Eiswasser, daß die wäßrige Schicht etwa $^3/_4$ Liter ausmacht, saugt dann den nicht gelösten Niederschlag auf einer Nutsche scharf ab und wäscht ihn mit Wasser und dann mit Äther aus.

1,7-Dibenzoyl-heptadion-2,6 (II).

Der auf diese Weise abgetrennte Niederschlag ist das in Wasser sehr schwer lösliche Na-Salz des Tetraketons. Es kann durch Umkrystallisation aus Alkohol rein erhalten werden. Zur Isolierung des freien Tetraketons zersetzt man das rohe Salz unter Äther mit verdünnter Salzsäure. Der Inhalt der Ätherlösung erstarrt nach der Entfernung des Lösungsmittels und wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Bei wiederholter Reinigung erhöht sich der Schmelzpunkt nicht über 72°; die Substanz bildet schöne farblose Prismen, die bisweilen schwach rötlich gefärbt sind. Ausbeute 25—30 g. Sie steigert sich durch erneute Kondensation des Diketosäureesters, von dem im folgenden Abschnitt die Rede sein wird.

3,213 mg Subst.: 8,86 mg CO_2, 1,73 mg H_2O.

$C_{21}H_{20}O_4$ (336)	Ber.	C 75,00	H 5,95
	Gef.	„ 75,20	„ 6,03.

Das Tetraketon gibt intensiv rote $FeCl_3$-Reaktion. Beim Kochen mit Alkalien, auch schon mit Wasser, wird Acetophenon abgespalten. Die Löslichkeit ist groß in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, geringer in den Alkoholen.

Digitized by Google

6-Benzoyl-δ-keto-capronsäure (I).

Das Filtrat vom Na-Salz des Tetraketons wird im Scheidetrichter in wäßrige und ätherische Phase getrennt. Die wäßrige Lösung wird noch zweimal mit frischem Äther ausgeschüttelt und so gereinigt. Dann säuert man unter guter Kühlung langsam mit konz. Salzsäure an und saugt nach einstündigem Stehen die krystallinisch ausgefallene Säure ab. Nach dem Trocknen krystallisiert man aus Benzol oder Methylalkohol um. Ausbeute 55—60 g. Die Analysensubstanz schmolz bei 130°.

3,165 mg Subst.: 7,77 mg CO_2, 1,65 mg H_2O.

$C_{13}H_{14}O_4$ (234)	Ber.	C 66,67	H 5,98
	Gef.	„ 66,95	„ 5,83.

Methylester. Die Veresterung wurde mit Diazomethan in ätherischer Lösung mit geringem Überschuß von Methylierungsmittel ausgeführt. Der alsbald nach der Entfernung des Äthers krystallisierende Ester wird aus Gasolin umkrystallisiert. Sechsseitige Tafeln vom Schmelzp. 43°. Gleich der Säure gibt auch der Ester tiefrote Eisenchloridreaktion.

3,475 g Subst.: 8,61 mg CO_2, 1,95 mg H_2O.

$C_{14}H_{16}O_4$ (248)	Ber.	C 67,74	H 6,45
	Gef.	„ 67,58	„ 6,28.

Kondensation des Esters mit Acetophenon.

Die Reaktion verläuft hier, in der zweiten Stufe, viel langsamer als zu Anfang. Man bringt auf 1 Mol Ester 4 Mole Acetophenon zur Einwirkung und verwendet den gleichen Überschuß an Natriumamid. Es ist notwendig, das Reaktionsgemenge häufig zu schütteln. Nach 48stündigem Stehen arbeitet man in der beschriebenen Weise auf. Aus 50,6 g Ester erhält man 27—30 g Tetraketon, während gleichzeitig etwa 20 g Säure zurückgewonnen werden.

Nebenprodukte aus der Kondensation von Glutarsäureester mit Acetophenon.

Da zu erwarten war, daß sich bei dieser Kondensation bereits das in der Reaktionslösung vorhandene Ammoniak irgendwie beteiligen würde, war mit dem Auftreten basischer Produkte zu rechnen.

Digitized by Google

Sie mußten in der Ätherlösung enthalten sein, die oben von der alkalisch-wäßrigen Lösung abgetrennt war. Diese Ätherlösung enthält, wie zuerst festgestellt wurde, den Überschuß des ursprünglichen Ansatzes an Acetophenon, aber keinen Glutarsäureester. Destilliert man eine Probe im Vakuum weiter, so geht bei etwa 240°/10 mm ein zähflüssiges N-haltiges Öl über. Die basische Substanz wurde aus der Ätherlösung, die man mit fein gepulverter fester Pikrinsäure durchschüttelte, als *Pikrat* isoliert. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 185°. Ausbeute 25—30 g.

4,213 mg Subst.: 0,448 ccm N_2 (21°, 718 mm).

$C_{19}H_{15}N.C_6H_3N_3O_7$ (486) Ber. N 11,52 Gef. N 11,66.

Die freie Base wird durch Ausschütteln der Essigesterlösung des Pikrats mit verdünnter Natronlauge gewonnen. Sie krystallisiert nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 64,5°.

4,177, 3,734 mg Subst.: 13,61, 12,09 mg CO_2, 2,27, 2,06 mg H_2O. — 5,712 mg Subst.: 0,292 ccm N_2 (22°, 710 mm).

$C_{19}H_{15}N$ (257)	Ber.	C 88,72	H 5,84	N 5,44
	Gef.	„ 88,86, 88,30	„ 6,08, 6,17	„ 5,53.

Die Analysen lassen auch einen höheren Gehalt an Wasserstoff (H_{17}) zu, stimmen auch auf $C_{18}H_{15}N$.

Das Chlorhydrat der Base bläut Kongo. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

Dasselbe gilt auch für eine N-freie Substanz, die aus der von der Base befreiten Ätherlösung isoliert wurde. Aus Alkohol farblose derbe Krystalle vom Schmelzp. 135°. Die Verbindung ist neutral und gibt keine Färbung mit $FeCl_3$. Der Analyse nach (C 90,02, H 5,59) kommt ihr die Zusammensetzung $C_{27}H_{20}O$ zu.

Kondensation des Tetraketons mit Ammoniak. α,α'-Diphenacyliden-piperidin (IIIb).

In die Schmelze von 6 g Tetraketon, die auf 100° gehalten wird, leitet man einen Strom durch Ätzkali und Natronkalk gut getrockneten Ammoniakgases ein. Damit das bei der Reaktion entstehende Wasser rasch entfernt werde, wird der Gasstrom ziemlich lebhaft gehalten. Man schaltet, zur Ersparnis an NH_3, mehrere Schmelzen hintereinander, muß aber dann jedesmal ein Trockenrohr mit Ätzkali dazwischenlegen. Nach 5 Stunden ist die Schmelze fast gänzlich erstarrt. Beim Durchreiben mit Äther bleibt ein gelber feinkrystalliner Niederschlag ungelöst, der nach

Digitized by Google

dem Absaugen aus Chloroform–Alkohol umkrystallisiert wird. Schöne glänzende, tiefgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 237° (unter Rotfärbung). Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am leichtesten in Chloroform, etwas weniger leicht in Pyridin, wenig in Aceton und Eisessig, kaum in Äther und in den Alkoholen, auch nicht in Benzol.

Die Ausbeute beträgt 36 Proc. der Theorie, gut 2 g aus einer Schmelze. Durch erneute Kondensation der in den Äther gegangenen Substanz erhöht sie sich auf 40 Proc.

3,181 mg Subst.: 9,24 mg CO_2, 1,75 mg H_2O. — 3,819, 7,340 mg Subst.: 0,167 (22°, 717 mm), 0,304 (21°, 715 mm) ccm N_2.

$C_{21}H_{19}O_2N$ (317)	Ber.	C 79,49	H 5,99	N 4,42
	Gef.	„ 79,22	„ 6,16	„ 4,77, 4,52.

Weder mit ätherischer Salzsäure noch mit Pikrinsäure läßt sich aus der kaum mehr basischen Verbindung ein Salz darstellen. Von konz. Salzsäure wird sie nicht verändert, in konz. Schwefelsäure löst sie sich langsam mit gelber Farbe.

Tetrabromid. Die Chloroformlösung der gelben Verbindung nimmt ziemlich rasch Brom auf. Nachdem etwas mehr als 2 Mol zugesetzt sind, läßt man das Lösungsmittel verdunsten und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmelzp. 183°.

3,446 mg Subst.: 5,01 mg CO_2, 0,71 mg H_2O.

$C_{21}H_{19}O_2NBr_4$ (637)	Ber.	C 39,62	H 2,97
	Gef.	„ 39,65	„ 2,31.

α- und β-Lobelanidien (V).

2 g des gelben Kondensationsproduktes $C_{21}H_{19}O_2N$ werden in 10 ccm reinsten Pyridins suspendiert und nach Zugabe von 0,1 g Platinoxyd unter Wasserstoff geschüttelt. Der Inhalt der Birne wird auf 40—50° erwärmt durch einen kleinen Brenner, dessen Flamme mit einem Asbestnetz abgeschirmt ist. Nach und nach geht die gelbe Substanz in Lösung, im Verlauf von 6—7 Stunden werden 400 bis 450 ccm H_2 aufgenommen, während für 2 H_2 320 ccm zu erwarten sind. Die abfiltrierte Pyridinlösung wird im Va-

Digitized by Google

kuum eingedampft, den bräunlichen krystallinischen Rückstand befreit man mit wenig Äther von schmierigen Bestandteilen und krystallisiert hierauf das Basengemisch aus Alkohol, dem man wenig Chloroform zufügt, um. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation — aus absolutem Alkohol — erhält man die schwerer lösliche β-Base vom Schmelzp. 173° in farblosen einheitlichen Prismen. Ausbeute 0,6 g.

3,469 mg Subst.: 9,99 mg CO_2, 2,15 mg H_2O. — 8,009 mg Subst.: 0,323 ccm N_2 (25°, 723 mm).

$C_{21}H_{23}O_2N$ (321)	Ber.	C 78,54	H 7,17	N 4,36
	Gef.	„ 78,54	„ 6,94	„ 4,41.

Titration mit Brom. 0,2135 g Substanz in Chloroform verbrauchten 67,15 ccm 0,02 n-Bromlösung. Berechnet für 2 Br_2: 66,6 ccm.

Die Base ist schwer löslich in Äther und den Alkoholen, spielend in Chloroform, leicht in Aceton und Eisessig. Durch verdünnte Salzsäure kann sie aus organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt werden.

Das Chlorhydrat erleidet jedoch durch Wasser Hydrolyse (saure Reaktion gegen Kongo). Die Lösung in Eisessig entfärbt sofort Permanganat. Beim Erwärmen der Eisessiglösung tritt Rotfärbung auf, nicht aber, wenn einige Tropfen konz. H_2SO_4 zugesetzt sind. Auch in Essigsäureanhydrid bleibt die Base beim Erhitzen farblos. Sie reagiert nicht mit p-Nitrophenylhydrazin. Mit Benzoylchlorid in Pyridin tritt Umsetzung ein, das Produkt wurde aber nicht in reinem Zustand isoliert.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen krystallisiert nach dem Einengen die isomere α-Base aus. Sie wird durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol in farblosen Rhomben rein erhalten. Schmelzp. 148°. Ausbeute 0,4—0,5 g.

3,536, 3,441 mg Subst.: 10,13, 9,92 mg CO_2, 2,27, 2,22 g H_2O.

$C_{23}H_{23}O_2N$ (321)	Ber.	C 78,54	H 7,17
	Gef.	„ 78,13, 78,62	„ 7,18, 7,22.

Die Löslichkeit dieser isomeren α-Base ist größer als die der β-Base. Die Eigenschaften sind im übrigen die gleichen.

Aus den Mutterlaugen der α-Base läßt sich noch ein drittes Hydrierungsprodukt isolieren, das aus Methylalkohol

Digitized by Google

in farblosen Stäbchen vom Schmelzp. 125° rein erhalten wird. Es entsteht allein, wenn das gelbe Diphenacylidenpiperidin mit Palladium auf $CaCO_3$ in Pyridinlösung hydriert wird, in einer Ausbeute von 20 Proc. Nach der Analyse liegt eine Dihydroverbindung vor.

3,292, 3,493 mg Subst.: 9,55, 10,10 mg CO_2, 1,94, 2,06 mg H_2O.

$C_{21}H_{21}O_2N$ (319)	Ber. C 79,00	H 6,58	
	Gef. „ 79,12, 78,78	„ 6,60, 6,60.	

Hydrierung von β-nor-Lobelanidien zu nor-Lobelanidin.

0,6 g der fein gepulverten Base werden, in 20 ccm feuchtem Äther suspendiert, mit 4 g amalgamiertem Aluminiumgrieß 30 Stunden lang geschüttelt. Von Zeit zu Zeit fügt man einen Tropfen Wasser hinzu. Sodann saugt man vom Tonerdehydrat ab, wäscht den Schlamm gründlich mit Äther und schüttelt die fast farblose Lösung mit $^n/_{10}$-Salzsäure aus. Nachdem 14 ccm davon verbraucht sind, tritt saure Reaktion gegen Kongopapier auf. Es sind daher 0,45 g starker Basen vom Charakter der Lobeliabasen festgestellt. Ohne das Ausfallen eines Chlorhydrats abzuwarten, setzt man aus der wäßrigen Lösung die Basen mit Soda in Freiheit und nimmt sie in Äther auf. Die Ätherlösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet und hierauf mit ätherischer Salzsäure ausgefällt. Nach dem Klären der Suspension gießt man den Äther ab, trocknet die harzige Fällung scharf im Exsiccator und bringt sie dann in der eben notwendigen Menge heißen absoluten Alkohols in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert in Nadeln ein farbloses Chlorhydrat aus, das nochmals aus heißem Alkohol, dann aus siedendem Wasser umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 244°, ebenso wie der von natürlichem *nor*-Lobelanidin-chlorhydrat.[1]) Mit ihm gemischt schmilzt das synthetische Salz bei der gleichen Temperatur.

3,548 mg Subst.: 9,05 mg CO_2, 2,42 mg H_2O.

$C_{21}H_{27}O_2N.HCl$ (361,5)	Ber. C 69,70	H 7,75	
	Gef. „ 69,57	„ 7,63.	

Aus dem synthetischen Chlorhydrat wurde durch Soda

[1]) Siehe die folg. Abhdlg. S. 123—124.

Digitized by Google

die Base in Freiheit gesetzt. Sie krystallisierte wie *nor*-Lobelanidin sofort, schmolz roh bei 112—115°, aus Petroläther umkrystallisiert bei 120°, wie das natürliche Alkaloid, mit dem sie auch den Schmelzpunkt hielt.

Synthese von nor-Lobelanin.

Das Hauptprodukt der Hydrierung bildet ein nicht krystallisiertes Chlorhydrat, dem eine ölige Base angehört. Man setzte diese Base mit Soda in Freiheit und oxydierte sie (0,25 g) mit der gleichen Gewichtsmenge CrO_3 in 3 ccm Eisessig. Nach $^3/_4$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde mit wenig SO_2 der Überschuß an Chromsäure entfernt, der Eisessig im Vakuum abdestilliert und aus der alkalisch gemachten Lösung die Base ausgeäthert. Aus der getrockneten Lösung wurde das Chlorhydrat gefällt und aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Schmelzp. 195° wie der von natürlichem *nor*-Lobelanin-chlorhydrat[1]) (Mischprobe). Ausbeute 0,1 g. Die in Freiheit gesetzte Base krystallisierte aus Äther in schönen Prismen vom Schmelzp. 120°, die, mit der natürlichen Base *nor*-Lobelanin[1]) gemischt, keine Depression zeigten.

5,531 mg Subst.: 15,92 mg CO_2, 3,78 mg H_2O.

$C_{21}H_{23}O_2N$ (321)	Ber.	C 78,54	H 7,17
	Gef.	„ 78,32	„ 7,64.

Hydrierung von α-nor-Lobelanidien.

Der Prozeß wurde in gleicher Weise, wie bei der β-Base beschrieben, durchgeführt. Man erhielt aus der Ätherlösung durch Ausschütteln mit $^n/_{10}$-HCl aus 0,3 g Einsatz die 0,18 g Base entsprechende Menge neutral reagierender Salze. Das Gemisch der freien Basen konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden, ebenso erlaubten die geringen Materialmengen, mit denen wir arbeiteten, nicht die Isolierung eines einheitlichen Chlorhydrats.

Dagegen konnte aus den Produkten der Oxydation des Basengemisches, die in der beschriebenen Weise mit Chromsäure vorgenommen wurde, das krystallisierte Chlorhydrat des natürlichen *nor*-Lobelanins vom Schmelzp. 195° ge-

[1]) A. 444, 64 (1925); 473, 119 (1929).

Digitized by Google

wonnen werden (aus 0,25 g 0,05 g). Die daraus in Freiheit gesetzte Base kam aus Äther in charakteristischen Prismen vom Schmelzp. 120°, die mit natürlicher *nor*-Base keine Depression zeigten.

3,783 mg Subst.: 10,88 mg CO_2, 2,49 mg H_2O.

$C_{21}H_{23}O_2N$ (321)	Ber.	C 78,54	H 7,17
	Gef.	„ 78,44	„ 7,37.

Über einige Begleitbasen des Lobelins und über die gegenseitigen Beziehungen der Lobelia-Alkaloide [1];

von *Heinrich Wieland*, *Walter Koschara* und *Elisabeth Dane*.

In der Zahl der Alkaloide, zu deren Bildung die Lobeliapflanze befähigt ist, erreicht sie nahezu die Leistung der Papaveraceen. Dank dem Material, das bei der technischen Gewinnung des Lobelins aus der Droge anfällt, konnten wir uns eingehend mit der Untersuchung der Nebenalkaloide beschäftigen. Es sind davon bisher deren 10 in reiner Form isoliert worden und es hat sich gezeigt, daß neben der wichtigsten Gruppe, der das Hauptalkaloid angehört und die sich vom α,α'-Diphenacyl-piperidin ableitet, auch noch Basen von anderem Konstitutionstypus in der Pflanze vorkommen.

Wir wollen hier nur von einigen Alkaloiden berichten, die zu der jetzt erschlossenen Hauptgruppe gehören.

In der ersten, vorläufigen Mitteilung über Lobelia-Alkaloide ist außer dem Lobelin ein zweites Alkaloid kurz beschrieben, das Lobelidin, dem die Formel $C_{20}H_{25}O_2N$ zuerteilt wurde. Es stand damals nur in sehr geringer Menge zur Verfügung. Später wurden aber ungefähr 10 g davon zugänglich, sodaß sich zu einer Nachprüfung der ersten Angaben Gelegenheit bot.

[1] V. Abhandlung über Lobelia-Alkaloide.

Digitized by Google

Es ergab sich, daß die Base, deren Schmelzpunkt durch mehrfache Umkrystallisation von dem angegebenen von 106° auf 110° sich erhöhte, durch Oxydation mit Chromsäure in *Lobelanin*, die Diketobase der Hauptreihe, umgewandelt werden konnte. Damit fällt die dem Lobelidin vorläufig gegebene Summenformel. Sie hielt auch der Analyse der reinen Substanz nicht mehr stand, die scharf auf $C_{22}H_{27}O_2N$, also auf die Formel des Lobelins stimmt. Für die optisch-inaktive Base ergibt sich daraus die Kennzeichnung als rac. Lobelin. Daß diese Auffassung zutrifft, geht daraus hervor, daß „Lobelidin" durch partielle Oxydation des Dialkohols Lobelanidin erhalten und daß die Base durch Spaltung mit Weinsäure in l-Lobelin übergeführt wurde.

Die Bezeichnung Lobelidin ist durch *d,l-Lobelin* zu ersetzen.

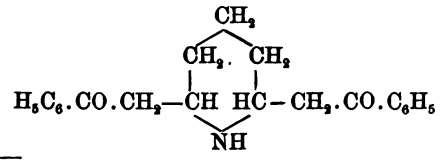
Noch ein zweites der früher beschriebenen Lobelia-Alkaloide entspricht nicht der ihm zuerteilten Konstitutionsformel. Aus dem rohen Lobelanidin-nitrat hat W. Hermsen eine Base vom Schmelzp. 120—121° isoliert, die wir für ein Isomeres des Lobelanins $C_{22}H_{25}O_2N$ gehalten haben. Dies geschah nur auf Grund der Analysen, weitere Versuche wurden mit der Base nicht angestellt. Es hat sich jetzt gezeigt, daß diese Base nicht tertiär ist, sondern daß man sie durch energische Behandlung mit Benzoylchlorid am Stickstoff benzoylieren kann. Ferner haben wir sie durch Oxydation des nachstehend beschriebenen *nor*-Lobelanidins erhalten, zu dem sie umgekehrt reduziert werden konnte. Es ist daher sicher, daß in dem als Isolobelanin[1]) beschriebenen Alkaloid *nor-Lobelanin* $C_{21}H_{23}O_2N$(I) vorliegt.

Die Analysenwerte liegen nahe beieinander:

$C_{22}H_{25}O_2N$	C 78,76	H 7,52
$C_{21}H_{23}O_2N$	„ 78,40	„ 7,20.

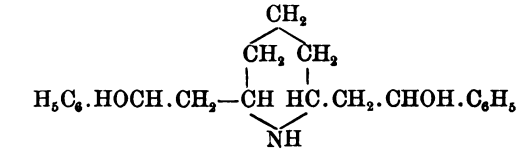
Die Mikrobestimmungen von Hermsen stimmen im Kohlenstoff etwas besser für die Formel C_{22}, im Wasserstoff besser für C_{21}.

I



[1]) A. **444**, 63 (1925).

Digitized by Google

II 

Das dritte Alkaloid, über das hier zu berichten ist, ist das schon erwähnte *nor-Lobelanidin* (II). Bei dem Arbeitsgang, den wir für die Aufarbeitung der Nebenalkaloide als zweckmäßig befunden haben, krystallisiert das Chlorhydrat dieser Base mit dem ebenfalls schwer löslichen Chlorhydrat des homologen Lobelanidins aus. Die Trennung erfolgt durch heißen absoluten Alkohol, von dem nur das Salz der tertiären Base aufgenommen wird. Das inaktive nor-Lobelanidin läßt sich mit Toluolsulfonsäure-methylester zu Lobelanidin methylieren, durch Chromsäure wird die Base zu dem vorhin behandelten nor-Lobelanin dehydriert.

Dieser Lobeliabase kommt deshalb besondere Bedeutung zu, weil sie, wie in der vorhergehenden Mitteilung ausgeführt, den Eintritt der Synthese in die Gesamtgruppe vermittelt. Daß aus ihr Lobelanidin und aus diesem durch Dehydrierung Lobelanin gewonnen werden kann, ist vorhin und in der III. Abhandlung (S. 83, 92) angegeben worden.

Den Übergang zum Lobelin selbst vermittelt die halbseitige Dehydrierung von Lobelanidin. Sie führt zur racemischen Base, von der als natürlichem Alkaloid zu Anfang die Rede war.

Die Racemverbindung hat sich mit Hilfe der d-Tartrate spalten lassen. Dabei wurde linksdrehendes Lobelin mit allen Eigenschaften des natürlichen offizinellen Alkaloids erhalten. Die korrespondierende d-Base ist noch nicht gewonnen worden.

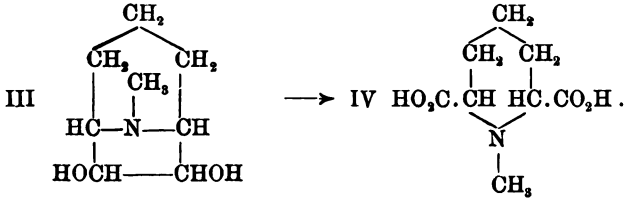
Zur Stereochemie der Lobelia-Alkaloide.

Von den 5 Alkaloiden der Hauptgruppe, Lobelin, Lobelanin, Lobelanidin, *nor*-Lobelanin und *nor*-Lobelanidin ist nur Lobelin optisch-aktiv. Die übrigen zeigen keine Drehung und es ist auch nicht gelungen, Lobelanin sowie Lobelanidin in optisch-aktive Basen zu spalten. Da aus l-Lobelin durch Dehydrierung ausschließlich das inaktive

Digitized by Google

Lobelanin entsteht, so kann im Einklang mit der Erfolglosigkeit der Spaltungsversuche an den beiden Begleitbasen geschlossen werden, daß mit der Aufhebung des Asymmetriezentrums im Lobelin beim Übergang von CHOH in C=O die beiden noch im Molekül vorhandenen asymmetrischen C-Atome *meso*-Konfiguration haben müssen.

Auch der bei der Oxydation des Lobelanins mit Chromsäure erhaltenen *Scopolinsäure* (IV)[1]), die mit dem Oxydationsprodukt des Dihydro-scopolins (III) identisch ist, kommt die *meso*-Konfiguration zu. Dies ergibt sich nicht nur aus unserer Beweisführung, sondern auch aus ihrer Bildung vom Dihydro-scopolin aus.



In dem bicyclischen System müssen nämlich, worauf schon Piccinini[2]), dann auch Willstätter[3]) für Methyl-granatonin, sowie Tropin und Tropinon hingewiesen haben, die beiden asymmetrischen C-Atome, die beiden Ringen gemeinsam sind, aus räumlichen Gründen den Wasserstoff in *cis*-Stellung tragen. Sie ist gleichbedeutend mit der *meso*-Konfiguration, und aller Wahrscheinlichkeit nach wird bei der Aufspaltung zur Säure kein Konfigurationswechsel eintreten.

Wir halten die sterischen Verhältnisse bei den Lobelia-Alkaloiden durch die Ergebnisse der Untersuchung für geklärt und verweisen hier noch auf die Erörterungen, die im Zusammenhang mit der Synthese auf S. 105 angestellt worden sind.

Beschreibung der Versuche.

1. d,l-Lobelin (W. K.).

Die rohe Base, wie sie aus den Mutterlaugen der Darstellung von l-Lobelin erhalten wird (Schmelzp. 100—104°),

[1]) A. 473, 97 (1929). [2]) Atti VIII, 219 (1899).
[3]) B. 33, 411 (1900); A. 422, 15 (1921).

Digitized by Google

läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther in schönen glänzenden, tafelförmigen Krystallen gewinnen, deren Schmelzpunkt bei 110° stehen bleibt.

5,143, 3,472 mg Subst.: 14,75, 9,96 mg CO_2, 3,68, 2,50 mg H_2O. — 3,313 mg Subst.: 0,130 ccm N_2 (21°, 736 mm). — 5,157 mg Subst.: 3,405 mg AgJ (Methylimidbestimmung nach Zeisel).

$C_{22}H_{27}O_3N$ (337)

Ber.	C 78,34	H 8,01	N 4,16	NCH_3 8,06
Gef.	„ 78,22, 78,24	„ 8,01, 8,06	„ 4,41	„ 8,15.

Das *Chlorhydrat* schmilzt bei 170° zu einer tiefroten Schmelze. Das aus seiner wäßrigen Lösung mit KNO_3 erhältliche *Nitrat*, dünne viereckige Täfelchen aus Wasser oder Aceton, zersetzt sich bei 159° bis 160° (l-Lobelinnitrat hat den Schmelzp. 170—172° bei ähnlichem Krystallhabitus).

Zur *Oxydation* wurden 0,2 g der *rac.* Base in 5 ccm Eisessig mit 0,15 g CrO_3 40 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, dann wurde noch vorhandene Chromsäure mit wenig SO_2 entfernt und die alkalisch gemachte Lösung ausgeäthert. Aus dem mit Pottasche getrockneten Ätherauszug krystallisiert nach dem Einengen im Verlauf von 12 Stunden eine Base vom Schmelzp. 96—97°, die, mit reinem *Lobelanin* gemischt, diesen Schmelzpunkt hielt und auch in allen Eigenschaften mit diesem Alkaloid identisch war. Das aus der ätherischen Mutterlauge durch Neutralisation mit alkoholischer Salzsäure isolierte *Chlorhydrat* hatte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 192°, auch im Gemisch mit Lobelanin-chlorhydrat. Ebenso stimmte das *Nitrat* vollkommen mit reinem Lobelaninnitrat überein (Schmelzp. 160° [1]).

2. *nor*-Lobelanin (W. K.).

Der Beschreibung und analytischen Kennzeichnung der früher als *iso*-Lobelanin aufgefaßten Base ist nichts Neues hinzuzufügen. Ihre sekundäre Natur wurde durch Darstellung der *Benzoyl-Verbindung* bewiesen.

Zur Lösung von 0,5 g Alkaloid in 2 ccm trocknem Pyridin wurden ohne Kühlung 10 Tropfen Benzoylchlorid

[1]) Der A. 444, 51 (1925) angegebene Schmelzpunkt von 153—154° ist etwas zu niedrig.

Digitized by Google

gefügt. Nach 5 Minuten fällte man mit Äther das entstandene Chlorhydrat der Base, schüttelte sodann die Ätherlösung erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge und gewann aus dem Eingeengten in schöner Krystallisation 0,16 g der Benzoylverbindung, die aus Alkohol zu farblosen Nädelchen umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 125° bis 126°.

3,416 mg Subst.: 9,93 mg CO_2, 1,92 mg H_2O. — 5,314 mg Subst.: 0,165 ccm N_2 (22°, 722 mm).

$C_{28}H_{27}O_3N$ (425)	Ber.	C 79,1	H 6,35	N 3,29
	Gef.	„ 79,28	„ 6,29	„ 3,41.

Reduktion von nor-Lobelanin.

0,5 g Base wurden in 20 ccm verdünnter Essigsäure gelöst und durch Zugabe von 200 g 1-proc. Natriumamalgams, die im Verlauf von 4 Stunden und unter Kühlung erfolgte, reduziert. Durch zutropfende Essigsäure wurde die Reaktion stets schwach sauer gehalten. Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit wurden die gefällten Basen in Äther aufgenommen. Die getrocknete und eingeengte Ätherlösung wurde mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert. Durch Anreiben des von der überstehenden Flüssigkeit befreiten Niederschlags mit Alkohol erhielt man das Chlorhydrat des *nor-Lobelanidins* vom Schmelzp. 242° (Mischprobe mit dem Salz der natürlichen Base). Die aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base war krystallin und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther — in Äther ist sie leicht löslich — bei 120°, ebenso wie das natürliche Alkaloid (Mischschmelzpunkt).

3. *nor*-Lobelanidin (W. K.).

Diese Base wurde bei der Aufarbeitung der gesamten Lobelia-Nebenalkaloide im Gemisch ihres Chlorhydrats mit dem des Lobelanidins angetroffen, da beide etwa die gleiche Basizität besitzen. Durch Auskochen mit absolutem Alkohol wird das Salz des Lobelanidins in Lösung gebracht. Das Chlorhydrat der *nor*-Base bleibt zurück und wird aus 80—90-proc. Alhohol zu langen Nädelchen umkrystallisiert,

Digitized by Google

die bei 244° unter geringer Färbung und nur schwacher Zersetzung — Gegensatz zu den Salzen der Ketobasen! — schmelzen. Aus Wasser, in dem das Salz auch schwer löslich ist, erscheint es beim Erkalten in langen Stäben. Durch Sodalösung wird die Base aus der wäßrigen Lösung alsbald in Krystallen ausgefällt. Sie ist viel leichter in Äther löslich als Lobelanidin und krystallisiert aus einer konz. Lösung in derben, glänzenden Drusen vom Schmelzpunkt 120°. Auch eine dimorphe Form langer Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt wurde beobachtet.

5,371 mg Subst.: 15,27 mg CO_2, 4,01 mg H_2O. — 4,595 mg Subst.: 0,185 ccm N_2 (22°, 736 mm).

$C_{21}H_{27}O_2N$ (325)	Ber.	C 77,5	H 8,30	N 4,30
	Gef.	„ 77,54	„ 8,30	„ 4,51.

nor-Lobelanidin ist optisch-inaktiv. Weder eine 1,8-proc. Lösung des Chlorhydrats in Alkohol, noch eine 1,1-proc. in Aceton zeigten im Polarimeter eine Drehung. Das *Nitrat*, aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt bei 179—180°; es bildet gut geformte Prismen. Das *Jodid* krystallisiert aus wäßrigem Aceton in langen Nadeln vom Schmelzp. 211°.

Methylierung zu Lobelanidin.

0,3 g der *nor*-Base wurde mit 3 g p-Toluolsulfonsäureester 24 Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Aus der erkalteten Schmelze fällt man mit Äther die harzigen gelben Sulfonate und befreit sie nach Abgießen der klar gewordenen Lösung mit frischem Äther gründlich von anhaftendem Ester. Die Salze werden durch Schütteln mit Natronlauge und Äther zersetzt. Aus der getrockneten und eingeengten Ätherlösung krystallisierten feine Nadeln (0,09 g) vom Schmelzp. 134—137°, der sich nach 2maligem Umkrystallisieren der Base aus Alkohol auf 149° erhöhte. Breite, blättrige Tafeln wie *Lobelanidin*, mit dem gemischt das Reaktionsprodukt den angegebenen Schmelzpunkt hielt.

Aus den Mutterlaugen wurde mit Salzsäure neben einer kleinen Menge des Salzes der *nor*-Base Lobelanidinchlorhydrat vom Schmelzp. 132—135° (Mischprobe) isoliert. Trennung wie oben angegeben. Aus diesem Chlorhydrat

Digitized by Google

wurde noch das schwer lösliche Nitrat vom Schmelzp. 203° dargestellt und mit dem gleichen Salz des Lobelanidins (Schmelzp. 205—207°) durch Mischprobe identifiziert.

Dehydrierung von nor-Lobelanidin zu nor-Lobelanin.

0,2 g Base wurde mit 0,2 g CrO_3 in 4 ccm 50-proc. Essigsäure $^3/_4$ Stunden lang auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung (vgl. S. 122) wurde eine Ätherlösung erhalten, aus der nach dem Einengen 0,15 g der in Äther viel schwerer löslichen Diketobase auskrystallisierte. Der Schmelzpunkt lag bei 117—118°. Das Gemisch von Oxydationsprodukt und *nor*-Lobelanidin schmolz bei 95° bis 100°, das mit *nor*-Lobelanin bei 116—118°. Ebenso waren *Chlorhydrat* (Schmelzp. 195°), sowie *Nitrat* (Schmelzpunkt 193°) mit den entsprechenden Salzen des *nor-Lobelanins* identisch.

4. Dehydrierung von Lobelanidin zu d,l-Lobelin (E. D.).

2 g Lobelanidin werden in 100 ccm n/1-Schwefelsäure gelöst und mit der gesättigten wäßrigen Lösung von 0,46 g Kaliumpermanganat (15 Proc. Überschuß) in der Kälte versetzt. Nach 5—6 Stunden ist das Permanganat verbraucht; man macht alkalisch und nimmt das mit dem Mangan-hydroxyd ausgeschiedene Basengemisch in Äther auf. Aus dem getrockneten, auf etwa 20 ccm eingeengten Äther krystallisieren 0,5—0,6 g nicht verändertes Lobelanidin (Schmelzp. 148°), nach weiterem Einengen erscheinen in etwa gleicher Menge die charakteristischen Warzen von *d,l-Lobelin* (Schmelzpunkt 104—106°). Die Base gleicht vollkommen dem natürlichen racemischen Alkaloid, hält, mit ihm gemischt, den Schmelzpunkt. Auch das kreidige *Chlorhydrat* und das *Nitrat* entsprachen in Aussehen und Schmelzpunkt den Salzen des aus der Pflanze isolierten Alkaloids.

Aus den ätherischen Mutterlaugen kann noch eine kleine Menge d,l-Lobelin als Nitrat herausgeholt werden.

5. Gewinnung von l-Lobelin aus d,l-Lobelin (E. D.).

Versuche, die *rac.* Base mit Brom-campher-sulfonsäure, Cholsäure oder Chinasäure zu spalten, scheiterten bei den

Digitized by Google

beiden ersten Säuren an der zu geringen Löslichkeit der nicht krystallisierten Salze. Bei dem gut krystallisierten chinasauren Salz waren die Löslichkeitsunterschiede der beiden Salze für eine Trennung zu klein.

Die Anwendung von d-Weinsäure erlaubte, das schwerer lösliche l-Lobelin-d-tartrat von dem leichter löslichen d-Lobelin-d-tartrat durch wiederholte Krystallisation ihres Gemisches aus heißem Wasser abzutrennen. Die d-Base wurde nicht rein erhalten.

5 g d,l-Lobelin-chlorhydrat werden in heiß gesättigter wäßriger Lösung mit der Lösung von 3,1 g neutralem Natrium-d-tartrat versetzt. Das ölig ausgefallene Salz wird beim Animpfen mit vorher bereitetem l-Lobelin-d-tartrat zum großen Teil krystallin. Durch 5-maliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhielt man ein Salz, das bei der Zersetzung mit Soda l-Lobelin liefert. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 130—131° (Mischprobe).

Spez. Drehung: 2,02-proc. alkohol. Lösung, 1 dm-Rohr, ab el. Winkel = − 0,78°.

$$[\alpha]_D = - 38{,}6°.$$

(Für die natürliche Base wurde $[\alpha]_D = - 42{,}85°$ angegeben).

Eine Synthese der Lobelia-Alkaloide;

von *G. Scheuing* und *L. Winterhalder.*

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Firma C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh.].

(Eingelaufen am 31. Mai 1929.)

Die praktische Bedeutung des Lobelins als spezifisches Erregungsmittel des Atemzentrums legte, nachdem die Konstitution des Lobelins und sein Zusammenhang mit anderen natürlichen Lobelia-Alkaloiden durch die Untersuchungen Wielands und seiner Mitarbeiter erkannt war[1]), Versuche

[1]) Vgl. A. 473, S. 83, (1929).

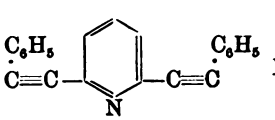
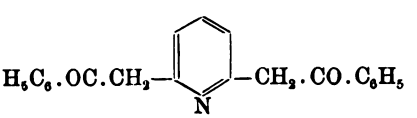
Digitized by Google

nahe, eine technisch durchführbare Synthese des Lobelins auszuarbeiten.

Der Stammkern des Lobelins, das 2,6-Di-β-phenäthyl-piperidin[1]) ist bequem aus 2,6-Distyryl-pyridin zu erhalten, das selbst wieder verhältnismäßig leicht durch Kondensation von 2,6-Lutidin und Benzaldehyd zugänglich ist. Die Lösung der Aufgabe, an die richtige Stelle des Diphenäthyl-piperidins zwei Sauerstoffatome zu bringen, scheint vorgezeichnet durch eine Arbeit aus dem Ladenburgschen Laboratorium von E. Roth.[2]) Dieser hat durch geeignete Reaktionsbedingungen die Kondensation zwischen α-Picolin und Benzaldehyd in der ersten Stufe aufgehalten und statt α-Styryl-pyridin den sekundären Alkohol, α-Picolyl-phenyl-carbinol erhalten. Doch ist es nicht gelungen, diese Reaktion, die schon beim α-Picolin keine hohen Ausbeuten liefert, auf 2,6-Lutidin zu übertragen.

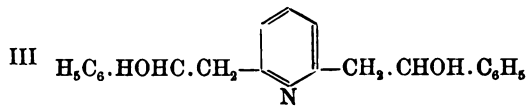
Ein kleiner Umweg führt aber zum Ziel. 2,6-Distyryl-pyridin nimmt leicht 2 Moleküle Brom[3]) an der Doppelbindung auf. Dieses Tetrabromid liefert durch Abspaltung von je 2 Mol Bromwasserstoff recht glatt 2,6'-Di-(β-phenäthinyl-pyridin (I). Lagert man an dieses mittels Schwefelsäure 2 Mol Wasser an, so erhält man ein Diketon.

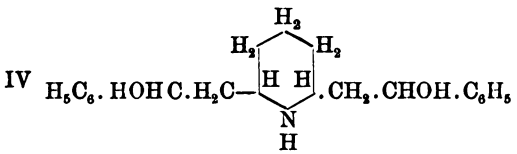
Diese Reaktion ist am einfacheren 2-(β-Phenäthinyl)-pyridin ausgearbeitet worden. Das so erhaltene Keton ist identisch mit *α-Phenacyl-pyridin*, wie es aus dem bekannten α-Picolyl-phenylcarbinol durch Wegnahme von 2 Wasserstoffatomen entsteht, und läßt sich hydrieren zu α-Picolyl-phenylcarbinol. Die Wasseranlagerung beim Di-phenäthinyl-pyridin erfolgt auf beiden Seiten in gleicher Weise und führt zum 2,6-*Di-phenacyl-pyridin* (II), wie sich am einfachsten aus der bekannten Konstitution seiner Hydrierungsprodukte ergibt.

I  II 

[1]) B. D. Shaw, C, 1925, I, 522. [2]) Roth, B. 33, 3478, (1900).
[3]) B. D. Shaw, a. a. O.

Digitized by Google

III 

IV 

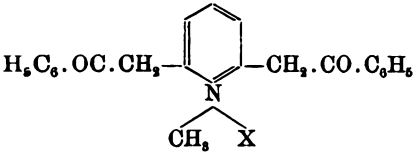
Bei der Hydrierung des Diphenacyl-pyridins werden zunächst die beiden Carbonyle in sekundäre Alkoholgruppen übergeführt. Das so erhaltene 2,6-Bis-[β-oxy-β-(phenäthyl)]-pyridin (III) nimmt noch weiter Wasserstoff auf und zwar unter geeigneten Bedingungen nur im Pyridinkern und liefert so *nor-Lobelanidin* (IV). Vom *nor*-Lobelanidin aus sind alle bis jetzt in ihrer Konstitution erkannten Lobelia-Alkaloide zugänglich.[1]) Überführung einer der beiden sekundären Alkoholgruppen in ein Carbonyl gibt d,l-*nor-Lobelin*. Wegnahme von 2×2 Wasserstoffatomen aus den sekundären Alkoholgruppen liefert *nor-Lobelanin*. Methylierung des synthetischen *nor*-Lobelanidins führt zu *Lobelanidin*, von dem aus durch Dehydrierung d,l-*Lobelin* und *Lobelanin* erhalten werden.

Einfacher zu haben sind die methylierten und anders alkylierten Lobelia-Alkaloide durch Hydrieren der quartären Salze passender Pyridinverbindungen, z. B. des Additionsproduktes von Toluolsulfosäure-methylester an 2,6-Diphenacyl-pyridin (V). Durch den Übergang der tertiären Base in das quartäre Salz wird der aromatische Charakter des Pyridinrings so weit gestört, daß sich die Reihenfolge der Wasserstoffaufnahme ändert. Während Diphenacyl-pyridin selbst, auch als Salz, zunächst Wasserstoff an den Carbonylgruppen aufnimmt und dann erst im Pyridinkern, werden die quarternären Salze desselben zuerst im Pyridinkern hydriert. Man erhält also aus dem obengenannten quartären Salz *Lobelanin* (VI) und dann erst den bisekundären Alkohol *Lobelanidin* (VII). Dadurch ist es übrigens sogar möglich,

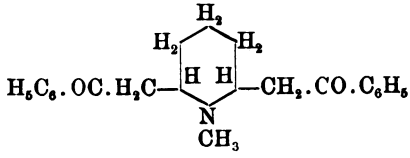
[1]) Siehe dieses Heft S. 120.

Digitized by Google

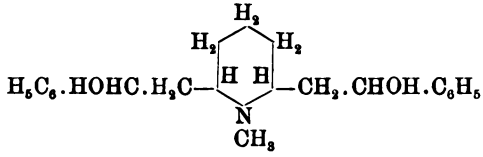
direkt aus dem quartären Salz *d,l-Lobelin*, wenn auch natürlich nicht besonders glatt, zu erhalten, indem man die Hydrierung nach Aufnahme von 4 Mol Wasserstoff (3 für den Pyridinkern und 1 für eine Carbonylgruppe) abbricht.



V



VI

VII 

Durch die Verwandlung der beiden Carbonyle des Diphenacyl-pyridins in sekundäre Hydroxylgruppen sind zwei stereoisomere Formen zu erwarten. Weitere Isomeriemöglichkeiten entstehen durch den Übergang des bisubstituierten Pyridinkerns in Piperidinverbindungen. Stereoisomere Verbindungen sind bei der Bearbeitung des Themas anscheinend auch zu beobachten, jedoch ist dieser Frage nicht systematisch nachgegangen worden.

Versuchsteil.

2,6-Di-β-phenyläthinyl-pyridin. (I)

150,8 g = 0,25 Mol des ähnlich wie von Shaw hergestellten Tetrabromids des 2,6-Distyryl-pyridins werden in 300 ccm Benzol suspendiert und mit 750 ccm einer 2 n-alkoholischen Kalilauge (= 50 Proc. Überschuß) auf dem Wasserbad am absteigenden Kühler gekocht. Wenn etwa die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert ist, saugt man das inzwischen ausgefallene Bromkali ab und wäscht mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol nach. Die Menge des ausgeschiedenen KBr schwankt zwischen 70—90 g. Hierauf wird weiter abdestilliert bis zur Trockne. Mit zunehmender Konzentration krystallisiert der Acetylenkörper in charakteristischen

Digitized by Google

derben bis zentimeterlangen bräunlichen Prismen aus, die am Schlusse der Destillation zu einer harten Masse vereinigt sind. Um das noch vorhandene KBr und das überschüssige KOH zu entfernen, wird der Destillationsrückstand mit 750 ccm Alkohol aufgekocht, das Ätzkali mit alkoholischer Salzsäure abgestumpft und dann heiß vom KBr und KCl abfiltriert. Beim Erkalten erscheinen wieder die derben, langen Prismen. Schmelzp. 137—138°. Falls man das noch hellbraun gefärbte Produkt farblos erhalten will, krystallisiert man noch einmal aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle um. Der Schmelzpunkt ändert sich hierbei nicht mehr.

4,860 mg Subst.: 16,040 mg CO_2, 2,64 mg H_2O. — 4,14 mg Subst.: 0,183 ccm N (22°, 766 m).

$C_{21}H_{18}N$ (279)	Ber. C 90,03	H 4,70	N 5,03
	Gef. „ 90,00	„ 4,96	„ 5,16.

2,6-Distyryl-pyridin aus 2,6-Di-β-phenyläthinyl-pyridin.

10 g des Diacetylens werden in 300 cm Methanol mit 5 g Pd–$BaSO_4$ = 0,1 g Pd in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. In 10 Minuten sind 1,6 Liter absorbiert und die Absorptionsgeschwindigkeit fällt auf etwa $^1/_5$. Bricht man bei diesem Punkte ab, so lassen sich nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Einengen der methylalkoholischen Lösung 7 g Distyrylpyridin vom Schmelzp. 179° gewinnen. Der Rest besteht aus schon teilweise weiterhydriertem Produkt.

2,6-Diphenacyl-pyridin. (II)

279 g = 1 Mol 2,6-Diphenäthinyl-pyridin werden mit 2 l einer Schwefelsäure, die aus gleichen Raumteilen Wasser und konz. H_2SO_4 hergestellt ist, 10 Minuten lang gekocht. Zu Beginn des Kochens ist die Reaktion außerordentlich heftig. Wenn sich die Reaktionsflüssigkeit etwas abgekühlt hat, gibt man unter gutem Umschwenken etwa 2 Liter Wasser zu, wobei das Sulfat des Diphenacyl-pyridins in feinen Nädelchen ausfällt, die zuletzt in der Kälte einen steifen Brei bilden. Durch Umkrystallisieren des gut abgepreßten,

Digitized by Google

noch feuchten Rohproduktes erhält man das Sulfat als mehrere Zentimeter lange, filzige, farblose Nadeln (Schmelzpunkt 197°), die in heißem Alkohol und Methanol leicht löslich, in Wasser jedoch fast unlöslich sind und gleichzeitig infolge teilweiser Hydrolyse verschmieren.

Das Sulfat des Diphenacyl-pyridins wird in 650 ccm Methanol suspendiert und in der Wärme mit Ammoniak neutralisiert, hierauf folgen 0,5 Liter H_2O und unter gutem Rühren läßt man nun erkalten. Das Diphenacyl-pyridin erstarrt zu kleinen Kügelchen, die beinahe rein sind. Man kann das Rohprodukt in Benzol lösen und mit Petroläther fällen; es erscheinen gelbe, glänzende, kurze Prismen vom Schmelzp. 92°. Die neue Base ist in fast allen organischen Solventien leicht löslich, mit Ausnahme von Äther und Petroläther.

Das *Chlorhydrat* zersetzt sich bei 223° und ist in kaltem Alkohol schwer löslich.

4,969 mg Subst.: 14,530 mg CO_2, 2,33 mg H_2O. — 2,620 mg Subst.: 0,1 ccm N (20,5°, 720 mm).

$C_{21}H_{17}NO_2$	Ber. C 80,00	H 5,47	N 4,45
	Gef. „ 79,75	„ 5,25	„ 4,51.

2,6-Di-(β-oxy-β-phenäthyl)-pyridin. (III)

50 g Diphenacyl-pyridin werden in 1 Liter Methanol gelöst und unter Verwendung von 1 g Platinoxyd als Katalysator unter Zusatz einer Spatelspitze $BaSO_4$ bei Zimmertemperatur hydriert; nach 4 Stunden sind 7,3 Liter H_2 = 2 Mol absorbiert und die Hydrierung kommt praktisch zum Stillstand. Man filtriert vom Pt–$BaSO_4$-Schlamm ab und destilliert den Methylalkohol weg; es resultiert ein hellgelbliches, sehr zähflüssiges Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Das Chlorhydrat bildet dicke Tafeln, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind und bei 219° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute an diesem krystallisierten Chlorhydrat beträgt 90Proc. d. Th.

Digitized by Google

nor-Lobelanidin. (IV)

62 g des 2,6-Di-(β-oxy-β-phenäthyl)-pyridin-chlorhydrates werden in 1 Liter Methanol suspendiert und mit 1,5 g Platinoxyd + $BaSO_4$ bei Zimmertemperatur in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 8 Stunden sind 12,2 Liter H_2 (= 3 Mol) absorbiert und es tritt fast völliger Stillstand ein. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Wegdampfen des Methylalkohols verbleibt ein schwach gelb gefärbter krystalliner Rückstand, der in der 5-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst wird. Diese Lösung versetzt man bis zur eben beginnenden Trübung mit absolutem Äther und läßt einige Stunden verschlossen stehen. Es krystallisieren die charakteristischen Nadeln des nor-Lobelanidin-chlorhydrates vom Schmelzp. 244° aus. Eine Mischprobe mit dem natürlichen Produkt[1]) ergibt keine Depression. Ein Teil des Chlorhydrates wird in Wasser gelöst, ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert; aus dem eingeengten Äther krystallisiert das nor-Lobelanidin nach kurzem Stehen in prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 120° aus (Mischprobe).

Die Ausbeute an reinem nor-Lobelanidin-chlorhydrat beträgt etwa 30—32 g, also etwa 50 Proc. d. Th. Der Rest konnte weder als Salz noch als Base krystallisiert erhalten werden, liefert aber durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig ziemlich glatt, ebenso wie nor-Lobelanidin, das natürliche nor-Lobelanin.

d, l-nor-Lobelin.

30 g *nor*-Lobelanin werden in 400 ccm Methanol mit 0,3 g PtO_2 hydriert, nach 35 Min. sind 2,1 Liter H_2 aufgenommen (= 1 Mol), worauf man abbricht. Der Hydrierungsrückstand wird in alkoholischer Lösung mittels alkoholischer Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt und fraktioniert krystallisiert. Das in Alkohol schwer lösliche *nor*-Lobelanidin-chlorhydrat fällt zuerst an in einer Menge von etwa 8 g vom Schmelzp. 238—241°. Auf Zusatz von absolutem Äther krystallisiert ein Gemisch von *nor*-Lobelanidin und

[1]) A. 473, 123—124 (1929).

Digitized by Google

nor-Lobelanin und dann ziemlich reines *nor*-Lobelanin-HCl (5 g) vom Schmelzp. 185°, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 201° schmilzt. Auf weiteren Zusatz von sehr viel Äther und zweckmäßig noch Petroläther erscheinen nach mehrstündigem Stehen die typischen Warzen des d,l-*nor*-Lobelins, die aus wenig absol. Alkohol und viel Äther umkrystallisiert bei 201° schmelzen. Ausbeute 6,1 g.

Die Base krystallisiert aus absol. Äther in flachen Prismen vom Schmelzp. 104°. Sie ist identisch mit der durch halbseitige Oxydation des natürlichen nor-Lobelanidins hergestellten Base (ausgeführt von Dr. Koschara).

5,137 mg Subst.: 14,717 mg CO_2, 3,633 mg H_2O. — 2,872 mg Subst.: 0,115 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{21}H_{25}NO_2$ (323,2)	Ber.	C 78,00	H 7,80	N 4,33
	Gef.	„ 78,03	„ 7,91	„ 4,48.

Eine Hydrierung des *nor*-Lobelins ergab nach Absorption von 1 Mol H_2 reines *nor*-Lobelanidin.

Toluolsulfomethylat des 2,6-Diphenacyl-pyridins. (V)

500 g 2,6-Di-β-phenäthinyl-pyridin werden mit $^1/_2$ Liter Benzol und $^1/_2$ kg Toluolsulfosäure-methylester auf dem Wasserbade erwärmt; es tritt eine heftige Reaktion ein, die in wenigen Minuten beendet ist; man erhitzt noch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade nach. Darauf versetzt man mit 2,5 Liter Benzol und saugt kalt ab. Das quartäre Salz bildet schwach gelbliche, derbe Würfel vom Schmelzp. 168°. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol und Methanol dagegen sehr leicht löslich. Aus Methanol–Äther kann es umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 750 g = 90 Proc. d. Th.

500 g des eben beschriebenen quartären Salzes werden mit Schwefelsäure, die aus 1 Liter konz. H_2SO und 400 ccm H_2O bereitet ist, einige Minuten lang auf etwa 125° erhitzt. Es genügt schon die Mischungswärme von Wasser und Schwefelsäure, falls man mit großen Mengen arbeitet. Hierauf folgen unter sehr gutem Rühren 2 Liter Wasser, wobei das quartäre Salz des 2,6-Diphenacyl-pyridins in farb-

Digitized by Google

losen, filzigen, feinen Nädelchen vom Schmelzp. 224° praktisch völlig rein ausfällt. Aus der 15—18fachen Menge Methanol läßt sich das Salz umkrystallisieren. Schmelzp. 224° wie vorher.

Lobelanidin. (VII)

150 g 2,6-Diphenacyl-pyridin-toluolsulfomethylat werden in 2 Liter völlig reinem Methanol mit 1,5 g PtO_2 + 10 g $BaSO_4$ hydriert. Das zuerst teilweise nur suspendierte Salz geht bald in Lösung. Nach 3 Stunden sind 35,5 Liter (= 5 Mol) H_2 absorbiert und die Hydrierungsgeschwindigkeit sinkt auf ein Minimum. Der Destillationsrückstand wird nach dem Alkalisieren mit Äther behandelt. In kurzer Zeit ist der Äther von den derben spießigen Krystallen des Lobelanidins erfüllt. Der Schmelzpunkt des mit Äther gewaschenen Lobelanidins ist 150°. Das Chlorhydrat schmilzt bei 136° (Mischprobe).[1])

Die Ausbeute an Lobelanidin, das direkt aus dem Äther auskrystallisiert, beträgt 49 Proc. d. Th. Für das gute Gelingen der geschilderten Hydrierung ist völlige Reinheit der Reagenzien erforderlich, da sonst infolge zu langer Dauer noch weiter hydrierte Nebenprodukte entstehen, die die Krystallisation des Lobelanidins auf dem angegebenen Weg völlig verhindern.

Lobelanin. (VI)

150 g 2,6-Diphenacylpyridin-toluolsulfomethylat werden wie eben beschrieben hydriert. Nach Absorption von etwa 21—22 Litern (= 3 Mol) H_2 tritt ein deutlicher Knick in der Absorptionskurve ein. Man unterbricht und arbeitet wie üblich auf. Es lassen sich leicht etwa 50 g Lobelanin als Chlorhydrat isolieren. Schmelzp. 193° (Mischprobe). Die Base schmilzt bei 99° (Mischprobe).

Lobelanidin aus Lobelanin.

20 g Lobelanin werden in 100 ccm Methanol mit 0,1 g PtO_2 katalytisch hydriert. In 50 Minuten sind 2,7 Liter

[1]) A. **444**, 57 (1925).

Digitized by Google

H_2 (= 2 Mol) aufgenommen und die Hydrierung kommt praktisch zum Stillstand. Nach üblicher Aufarbeitung resultieren 19 g Lobelanidin vom Schmelzp. 150° (Mischprobe).

2-(β-Phenäthinyl)-pyridin.

679 g α-Stilbazol-dibromid, hergestellt nach Baurath[1]) werden, mit 855 ccm alkoholischem KOH (3,65 n) mit absteigendem Kühler gekocht. Wenn etwa $^2/_3$ des Flüssigkeitsvolumens übergegangen sind, saugt man von dem ausgefallenen KBr ab (434 g KBr). Das Filtrat wird weiter eingeengt und schließlich zur Entfernung des noch vorhandenen KBr mit Wasser und Äther geschüttelt. Der Ätherrückstand siedet bei 148—150° und 1 mm. Das 2-(β-Phenäthinyl)-pyridin ist eine fast farblose ölige Flüssigkeit, die auch bei langem Stehen in der Kälte nicht krystallisiert.

10 g 2-Phenyl-äthinyl-pyridin werden in Eisessig mit 0,2 g Platinoxyd katalytisch hydriert; nach 6 Stunden sind 6,3 Liter (= 5 Mol) H_2 aufgenommen und die Absorption kommt zum Stillstand. Es resultieren 9,3 g α-Stilbazolin. Das Chlorhydrat schmilzt bei 155°.[2])

α-Phenacyl-pyridin.

1. 295 g α-Phenäthinylpyridin werden mit 600 ccm Wasser und 600 ccm konz. H_2SO_4 15 Minuten lang gekocht und dann mit 2 Liter Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen wird ammoniakalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand siedet bei 159° und 1 mm. Das Destillat erstarrt alsbald zu einer gelben Krystallmasse, die aus Petroläther in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzp. 59° krystallisiert. Das auf üblichem Wege erhaltene Oxim schmilzt bei 120°.

2. 20 g Phenyl-α-picolyl-carbinol, hergestellt nach Löffler[3]) werden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit einer

---

[1]) B. 20, 2719 (1887); 21, 818 (1888).
[2]) Beilstein, 3. Aufl., IV, 210.
[3]) B. 40, 2, 1843 (1907).

Digitized by Google

Lösung von 15 g CrO_3 in wenig Wasser $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdestillieren des Eisessigs macht man nach Zusatz von Wasser ammoniakalisch und äthert aus. Der Ätherrückstand siedet wie das Keton unter 1 bei 159° und 1 mm. Schmelzpunkt des aus Petroläther umkrystallisierten Produktes 59° (Mischprobe). Ebenso ist das Oxim mit dem Oxim unter 1 identisch.

Phenyl-α-picolyl-carbinol.

50 g α-Phenacyl-pyridin werden in 500 ccm Methanol gelöst und mit 0,5 g PtO_2 und $BaSO_4$ hydriert, in 30 Min. sind 5,7 Liter H_2 absorbiert, worauf nahezu völliger Stillstand der Wasserstoffaufnahme eintritt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man Phenyl-α-picolyl-carbinol vom Schmelzp. 107—108°.

Phenyl-α-pipecolyl-carbinol.

10 g α-Phenacyl-pyridin werden nach üblicher Methode in Eisessig hydriert. Nach Absorption von 4,6 Liter $H_2 = 4$ Mol nimmt die Hydrierungsgeschwindigkeit stark ab. Die neue Base siedet bei 165° und 4 mm und erstarrt bei Anreiben mit Äther. Aus Benzol krystallisieren feine Nadeln vom Schmelzp. 85°.

5,144 mg Subst.: 14,355 mg CO_2, 4,27 mg H_2O. — 3,251 mg Subst.: 0,197 cm N (20°, 751 mm).

$C_{13}H_{12}NO$	Ber. C 76,12	H 9,34	N 6,83
	Gef. „ 76,11	„ 9,29	„ 6,98.

Digitized by Google

Über Hydrazyle: α,α-Diaryl-β-benzoyl-hydrazyle;

von *Stefan Goldschmidt* und *Jos. Bader*.

(12. Mitteilung über Aminooxydation).

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Organ. Labor. der Techn. Hochsch. Karlsruhe.]

(Eingelaufen am 3. Juni 1929.)

α,α-Diphenyl-β-acyl-hydrazyle sind eine Klasse von Radikalen mit *zweiwertigem Stickstoff*, die durch die Untersuchungen von Goldschmidt und E. Wolffhardt[1]) bekannt geworden sind. In Lösung stehen sie im Gleichgewicht mit ihren dimolekularen Tetrazanen (III—IV, Aryl = C_6H_5); sie zeichnen sich durch Unbeständigkeit aus. Ihre Darstellung (I—IV, Aryl = C_6H_5) erfolgte aus den β-Acyldiphenyl-hydrazinen (II) durch Oxydation mit Ferricyankalium oder Bleidioxyd bei möglichst tiefer Temperatur. Der Wechsel des Acylrestes (R·CO—), der bis jetzt hauptsächlich verfolgt worden ist, hat zwar Tetrazane *sehr ver-*

$$\underset{\text{I}}{(\text{Aryl})_2\text{N}-\text{NH}_2} + \text{R.COCl} \longrightarrow \underset{\text{II}}{(\text{Aryl})_2\text{N.N(H)COR}} \xrightarrow{\text{Dehydrier.}} \underset{\text{III}}{2\,(\text{Aryl})_2\text{N}-\text{N.COR}} \;\downarrow\uparrow\; \underset{\text{IV}}{[(\text{Aryl})_2\text{N}-\text{N.COR}]_2}$$

schiedenen Dissoziationsgrades ergeben, jedoch war irgendein klarer Zusammenhang zwischen Art der Substitution und Dissoziationsgrad nicht zu erkennen, insbesondere fehlte *jede Beziehung zur Affinitätskonstanten der dem Acylrest zugrunde liegenden Säure.*

Wir erhofften einen *besseren Einblick* in die Beziehung zwischen *Substitution* und *Dissoziationsgrad* dieser Tetrazane zu erhalten, wenn eine Substitution an den *Aryl*resten, die ans *α-Stickstoffatom* gebunden sind, vollzogen würde. Unser Ziel war deshalb zunächst die Gewinnung von *Benzoyl-*

[1]) A. 437, 194 (1924).

Digitized by Google

hydrazinen dieser Art (II). Da die Darstellung der Hydrazine auf dem früher begangenen Weg (I—II) wegen der unbequemen Zugänglichkeit der als Ausgangsmaterial dienenden unsymmetrischen *Diarylhydrazine* allerlei Schwierigkeiten erwarten ließ, haben wir uns einer anderen merkwürdigen Bildungsweise der α,α-Diaryl-β-acylhydrazine bedient, die von Gattermann[1]) und gleichzeitig von J. Tafel[2]) angegeben worden ist. Sie besteht in der Einwirkung von Kupfer-(II)-salzen auf symmetrische Acyl-phenyl-hydrazine; diese findet unter Entwicklung von Stickstoff gemäß folgender Bruttogleichung (V) statt:

$$\text{V}\quad \begin{matrix}\text{Aryl.N(H)N(H).COR}\\ \text{Aryl.N(H).N(H).COR}\end{matrix} \xrightarrow{O_2} (\text{Aryl})_2\text{N.N(H).COR} + N_2 + \text{R.COOH} + H_2O.$$

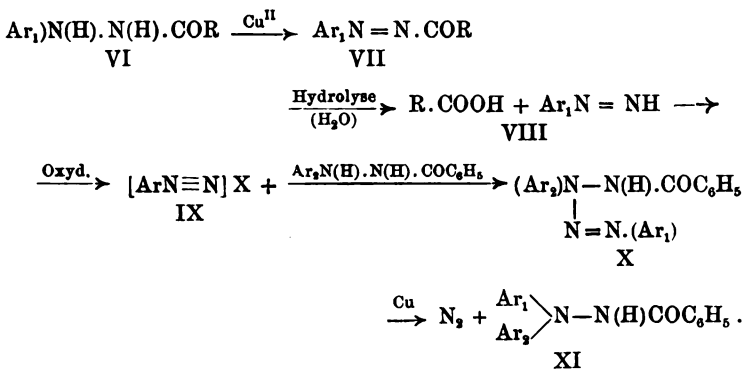
Der Mechanismus der Tafel-Gattermannschen Reaktion.

Der Verlauf dieser Reaktion erscheint zunächst recht undurchsichtig. Sicher ist nur, daß die Wirkung der Kupfer-(II)-salze zum Teil jedenfalls eine oxydierende ist, da stets Kupfer-(I)-oxyd als Nebenprodukt der Reaktion auftritt, und daß der *Acyl*rest in *Form der entsprechenden Säure* abgespalten wird. Wir haben sehr wahrscheinlich machen können, daß in erster Phase durch Dehydrierung das Acyl-azo-aryl-(VII) entsteht; denn auch dieses läßt sich, wie wir am Beispiel des Benzoyl-azo-p-brombenzols (VII-Aryl = p — BrC_6H_4) nachweisen konnten, durch Kupfer-(II)-salze in das Acyl-diarylhydrazin (XI-$Aryl_1$ = $Aryl_2$) überführen. In den weiteren Verlauf, den die Reaktion dann nimmt, haben wir einen Einblick gewonnen, als wir an Stelle von Kupfer-(II)-acetat Kupfer-(II)-chlorid verwendeten und die Reaktionsprodukte wieder am Beispiel des *p-Bromphenyl-benzoylhydrazins* aufarbeiteten. Wir haben dabei außer *Di-p-bromphenyl-β-benzoylhydrazin* und Benzoesäure in reichlichen Mengen *p-Brom-chlorbenzol* isoliert. Die Bildung desselben ist nur verständlich, wenn

[1]) B. 25, 1075 (1892). [2]) B. 25, 413 (1892).

Digitized by Google

man annimmt, daß es aus p-Bromphenyldiazoniumchlorid, das sich im Verlaufe der Reaktion gebildet hat (VI—IX) durch Einwirkung von Kupfer-(II)-chlorid entstanden ist. Man kann sich nunmehr von der Entstehung der unsymmetrischen Acyl-diarylhydrazine folgendes plausible Bild machen: Zunächst entsteht durch Einwirkung der Kupfer-(II)-salze *Aryl-azo-acyl* (VII); dieses zerfällt hydrolytisch unter Bildung von *Säure* und *Aryl-diimid* (VIII), das aber bei Gegenwart der Kupfer-(II)-verbindungen (Kupfer-(II)-acetat, Kupfer-(II-)chlorid) in das *Diazoniumsalz* (IX) (bei Gegenwart von Kupfer-(II)-oxyd-ammoniak in *Diazoniumhydroxyd*) übergeht. Aus *Diazonium*-verbindung und unverändertem *Acyl-arylhydrazin* kommt nunmehr wohl auf dem angegebenen Weg (IX → XI) unter Stickstoffabspaltung die Bildung des unsymmetrischen *α, α-Diaryl-β-acyl-hydrazins* (XI) zustande.



Die hier ausgesprochenen Ansichten müssen sich experimentell prüfen lassen. Wenn die Bildung der *Acyl-diaryl-hydrazine* durch *sekundäre* Reaktion von *Aryl-acylhydrazin* und *Diazoniumverbindung* zustande kommt, so muß ein Zusatz von *Diazoniumsalz* (IX) oder von *Arylhydrazinsalz*, das durch Kupfer-(II)-salze[1]) in Diazoniumsalz übergeführt wird, die Ausbeuten an *Diaryl-acylhydrazin* erhöhen. Daß dies so ist, zeigt folgende Zusammenstellung.

Ausgangsmaterial: *Benzoyl-phenylhydrazin* (VI, Ar = C_6H_5).

[1]) Unter gleichzeitiger Steigerung der Kupfer-(II)-salzmenge.

Digitized by Google

Zusatz v. Mol. $\frac{(C_6H_5N_2)Cl}{C_6H_5N—NH_2.HCl}$ pro Mol. Ausgangsmaterial	—	—	—	—	—	1,50	3,70
	0,00	0,29	0,88	1,50	5,90	—	—
Mol. Diphenylbenzoylhydrazin erhalten	0,17	0,25	0,34	0,47	0,79	0,43	0,60

Weiterhin muß es möglich sein, auch Hydrazine der gewünschten Art mit zwei verschiedenen Arylresten, und zwar auf zwei verschiedenen Wegen (XII —→ XIII ←— XIV) aufzubauen. Auch diese Erwartung hat sich vollkommen erfüllt. Es ist uns möglich gewesen, eine Reihe ($Aryl_1 = C_6H_5$; $Aryl_2 = C_6H_4.CH_3, C_6H_4.OCH_3, C_6H_4.NO_2, C_6H_4.Br$) von ge-

$$\underset{\text{XII}}{\begin{matrix} Aryl_1NH.NH.COC_6H_5 \\ + Aryl_2.NH.NH_2.HCl\ ^1) \end{matrix}} \xrightarrow[\text{Alkohol}]{\text{Cu-Acetat}} \underset{\text{XIII}}{\begin{matrix} Aryl_1 \\ Aryl_2 \end{matrix}\!\!>\!N—N(H)COC_6H_5}$$

$$\xleftarrow[\text{Alkohol}]{\text{Cu-Acetat}} \underset{\text{XIV}}{\begin{matrix} Aryl_2NH.NH.COC_6H_5 \\ Aryl_1NH.NH_2.HCl \end{matrix}}$$

mischten Hydrazinen dieser Art zum Teil auf *beiden angegebenen Wegen* (XII —→ XIII und XIV —→ XIII) auch präparativ zu gewinnen. *Dadurch wird die hier entwickelte Anschauung gut gestützt.*

Radikale und Gleichgewichtsverhältnisse.

Sämtliche dargestellten Hydrazine lassen sich durch Ferricyankalium in alkalischer Lösung, in besonderen Fällen durch *Bleidioxyd* dehydrieren. Die entstehenden Hydrazyle bilden, abgesehen vom *Di-p-anisyl-benzoyl-hydrazyl*, das *in Lösung völlig monomolekular ist, Gleichgewichte* mit den *dimeren Tetrazanen.* Wir haben wie früher auf die Darstellung der Dehydrierungsprodukte in festem Zustande wegen ihrer Zersetzlichkeit in Lösung verzichtet, um so mehr, als man durch

[1]) Wir haben für präparative Zwecke die Anwendung der Arylhydrazinsalze wegen der einfacheren Handhabung der der Diazoniumsalze vorgezogen.

Digitized by Google

analytische Ermittlung der Gleichgewichtszustände zwischen Radikal und Tetrazan sich alle erforderlichen Kenntnisse verschaffen kann.

Der Ausarbeitung der *Methodik der Gleichgewichtsbestimmung* haben wir besondere Sorgfalt zugewandt. Die Bestimmung selbst beruht darauf, daß die Einstellung des *Gleichgewichts* dieser Klasse von *Radikalen* eine *Zeitreaktion* ist. Durch Titration mit *Hydrochinon-* oder *Hydrazobenzollösung* bis zur *ersten* und zur *bleibenden* Entfärbung ist es deshalb möglich, die *Menge freien Radikals* sowie von *Radikal und Tetrazan* analytisch zu erfassen.[1]) Die *Geschwindigkeit* der *Einstellung* des Gleichgewichts ist außerordentlich stark durch Temperaturveränderung beeinflußbar; so dauert es z. B. in einer Lösung des *Tetraphenyl-dibenzoyl-tetrazans* (IV, Ar. = C_6H_5) bei *— 18° wenige Minuten*, bis der *Gleichgewichtszustand mit dem freien Radikal erreicht ist*; bei *— 80°* beansprucht der gleiche Vorgang *mehr als 24 Stunden*. Die Methode wird also um so *genauer* sein, je *niederer* die Temperatur bei der Messung liegt.

Andererseits sollte möglich sein, die *Genauigkeit* auch bei *höheren Temperaturen* dadurch zu erhöhen, daß man durch Abschrecken auf sehr tiefe Temperatur, z. B. — 80°, das Gleichgewicht gewissermaßen festfriert. Nach mannigfachen Versuchen haben wir dieses Ziel dadurch erreicht, daß wir in einem *Thermostaten* (z. B. bei — 18°) *befindliche Radikallösungen* nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes möglichst *schnell auf viel feste Kohlensäure ausfließen ließen* und *dann titrierten*.

Der *Vorteil* dieser Abänderung der Methodik liegt, außer in der *Erhöhung der Genauigkeit*, darin, daß die Ausführung an Schnelligkeit und Geschicklichkeit des Messenden keine extremen Anforderungen mehr stellt. Wir haben so die Gleichgewichtskonstante einer Reihe von Tetrazanen bei den verschiedensten Temperaturen mit recht großer Genauigkeit (± 5 Proc.) festlegen können.

---

[1]) Goldschmidt und Wolffhardt, a. a. O., S. 200.

Digitized by Google

Hydrazin	Zugehöriges Tetrazan		
	Lösungsmittel	Temp. in Grad	Gleichgewichts-Konst. K
α,α-Di-p-nitrophenyl-β-benzoyl- . . .	Chloroform	± 0	$6 \cdot 10^{-7}$*)
α-p-Nitrophenyl-α-phenyl-β-benzoyl-	„	− 18,5	$8{,}3 \cdot 10^{-5}$
α,α-Di-p-bromphenyl-β-benzoyl- . .	Toluol	− 18,6	$1{,}45 \cdot 10^{-5}$
α-p-Bromphenyl-α-phenyl-β-benzoyl-	„	− 18,5	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$
α,α-Diphenyl-β-benzoyl-	„	− 18,1	$1{,}15 \cdot 10^{-4}$
α-p-Tolyl-α-phenyl-benzoyl-	„	− 18,5	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$
α,α-Di-p-tolyl-β-benzoyl-	„	− 18,5	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$
α-p-Anisyl-α-phenyl-β-benzoyl- . . .	Aceton	− 18,6	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$
α,α-Di-p-anisyl-β-benzoyl-	„	0 u. − 50	dissoziiert

*) Wegen des geringen Dissoziationsgrades nicht bei tieferen Temperaturen bestimmbar.

Die wechselnde Affinität der N–N-Bindung in den Tetrazanen.

Wir pflegen im allgemeinen auf Grund der Ausführungen von A. Werner[1]) das Auftreten von freien Radikalen als einen Beweis dafür anzusprechen, daß die *Energie einer chemischen Bindung, z. B. C–C, N–N, durch wechselnde Substitutionen weitgehend beeinflußt wird.*[2]) Die *gleiche Vorstellung* von der *Veränderlichkeit der Affinität* bildet die mehr oder minder klar erkannte Grundlage[3]) der zahlreichen Arbeiten über *Valenzbeanspruchung.* Gefühlsmäßig betrachten wir den *wechselnden Dissoziationsgrad* von *verschiedenen ähnlich gebauten Verbindungen* unter vergleichbaren Bedingungen als *zahlenmäßigen Ausdruck der wechselnden Affinität* in dem Sinne, *daß Größe der Dissoziation und Festigkeit der dissoziierenden Bindung zueinander umgekehrt proportional sind.* Diese

[1]) B. 39, 1278 (1906).

[2]) Einige allgemeine Überlegungen dazu vgl. Goldschmidt: Über einige theoretische Fragen der organ. Chemie, Festschr. d. Jahrhundertfeier d. T. Hochsch. Karlsruhe, S. 482. Herrn Ebel, der sich mit ähnlichen Fragen auseinandersetzte [Helv. XI. 281 (1928)] scheinen diese Ausführungen entgangen zu sein.

[3]) Auseinandersetzung damit a. a. O., S. 208.

Digitized by Google

gefühlsmäßige Überlegung bleibt jedoch so lange unbewiesen, als nicht für größere Reihen von freien Radikalen die Affinität der Bindung bekannt ist.

Es wäre deshalb besonders wichtig, die Dissoziationswärmen (U) von solchen organischen Verbindungen errechnen zu können, die bei der Spaltung freie Radikale liefern. Die Möglichkeit einer solchen Rechnung ergibt sich, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten kennt aus der Gleichung der Reaktionsisochore[1]):

$$U = RT^2 \cdot \frac{d \ln K}{dT} \quad \text{oder integriert} \quad U = \frac{R(\ln K_2 - \ln K_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

wenn K_1 und K_2 Gleichgewichtskonstanten bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 sind.

Drückt man R in cal. aus und rechnet mit gewöhnlichen Logarithmen, so wird

$$U = \frac{4{,}571 \cdot (\log K_2 - \log K_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.}$$

Wir haben daher damit begonnen, *zunächst* bei der hier untersuchten Klasse von Tetrazanen sorgfältige Gleichgewichtsbestimmungen in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Lösungsmitteln auszuführen und daraus die Dissoziationswärmen zu berechnen. Um Fehler einigermaßen auszuschalten, haben wir stets die Dissoziationsverhältnisse bei *mindestens drei* Temperaturen bestimmt und zur Rechnung verwendet. Die gute Übereinstimmung der Wärmetönungen sichert die Resultate und zeigt zugleich die Unabhängigkeit von U von der Temperatur innerhalb des verwendeten Temperaturbereichs (Tabelle!)

Methoden der Gleichgewichtsbestimmung.

Um für die oben angedeuteten theoretischen Überlegungen ein großes Vergleichsmaterial zu erhalten, wird die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen dimerer Form und freiem Radikal in *Abhängigkeit von der Temperatur* eine der *wichtigsten* Aufgaben der Forschungen über freie Radikale

[1]) Nernst, Theor. Chemie, 8. Aufl. S. 729.

Digitized by Google

sein. Andererseits sind wir in der Methodik der Gleichgewichtsbestimmungen starken Beschränkungen unterworfen. *Die in dieser Arbeit verwendete Methode* bleibt auf solche Verbindungen beschränkt, deren Dissoziation in freie Radikale eine Zeitreaktion ist (Aroxyle, β-Arylhydrazyle). *Die Methode der Molekulargewichtsbestimmung* ist relativ ungenau und in ihrer Anwendung durch den *Siedepunkt* bzw. *Gefrierpunkt* des Lösungsmittels begrenzt; es gibt aber nur wenige Radikale, die so beständig sind, daß man die Gleichgewichtsverhältnisse bei Siede- und Gefrierpunkt ein und desselben Lösungsmittels ausführen kann. Eine allgemein verwendbare Methode, der die vorstehenden Mängel nicht anhaften, böte deshalb große Vorteile. Sie ergibt sich auf Grund folgender Überlegungen, von denen bis jetzt auf dem Gebiete der Radikale kein Gebrauch gemacht worden ist.[1])

Für die *Lösungen* eines Radikals, das mit seinem Dimeren im Gleichgewicht steht, ist, wie zuerst J. Piccard[2]) gezeigt hat, der molare Extinktionskoeffizient (ε) *nicht unabhängig* von der *Konzentration* der *untersuchten Lösungen* (Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes!). Vergleicht man die molaren Extinktionskoeffizienten (ε_0 u. ε_1) eines dissoziierenden Dimeren im Gleichgewicht bei zwei verschiedenen Konzentrationen (C_0 u. C_1), so folgt

$$\text{I} \quad \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} = \frac{C_1}{C_0} \qquad \text{II} \quad \frac{d_1}{d_0} = \frac{\alpha_0 \cdot C_0}{\alpha_1 \cdot C_1},$$

wo d_0 und d_1 die Schichtdicken bedeuten, die durchlaufen werden müssen, wenn das Licht auf $^1/_{10}$ geschwächt werden soll. Die Länge dieser Schicht wird im allgemeinen abhängig sein von der Konzentration der *absorbierenden Moleküle* des *freien Radikals und seines Dimeren.* Untersuchen wir jedoch solche Lösungen optisch in einem Spektralgebiet, in dem die *dimere Form* das Licht *nicht absorbiert*, also z. B., da die meisten Dimeren farblos sind, im sichtbaren Teile des Spektrums, so wird die gemessene Länge der Schichtdicke nur von der Konzentration an freiem Radikal bestimmt, und zwar ist sie dieser *umgekehrt proportional*; die Konzentration des Radikals ist aber gleich dem doppelten Produkt aus Dissoziationsgrad (α_0) und Gesamtkonzentration (C_0). Vergleichen wir wieder zwei Lösungen verschiedener Kon-

[1]) Dagegen sind für Bestimmung des Dissoziationsgrades von Elektrolyten Überlegungen ähnlicher Art verwendet worden: Donnan, Z. physik. Ch. **19**, 465 (1896).

[2]) A. **381**, 347 (1911).

Digitized by Google

zentration von der Dissoziation α_0 und α_1, so folgt (II) und durch Einsetzen von I in II

$$\text{(III)} \qquad \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} = \frac{\alpha_0}{\alpha_1},$$

d. h. die molaren Extinktionskoeffizienten einer dissoziierenden Verbindung verhalten sich in dem Spektralgebiet, in welchem nur das Dissoziationsprodukt absorbiert, bei verschiedenen Konzentrationen wie die zugehörigen Dissoziationsgrade.

Andererseits liefert das Massenwirkungsgesetz die Beziehung

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} = K.$$

Für den Vergleich zweier Konzentrationen ergibt sich IV. Durch Einsetzen von III in IV folgt V:

$$\frac{\alpha_0^2}{\alpha_1^2} = \frac{(1-\alpha_0)\,v_0}{(1-\alpha_1)\,v_1} \quad \text{(IV)} \qquad \alpha_1 = \frac{v_0 - \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1}\right)^2 v_1}{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1} v_0 - \left(\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_1}\right)^2 v_1} \cdot \quad \text{(V)}$$

Die Gleichung (V) enthält außer α_1 (dem gesuchten Dissoziationsgrad) nur bekannte Größen. Für die praktische Durchführung der Methode genügt es, die durch Wägung oder auch analytisch leicht ermittelbaren Konzentrationen der aufgelösten Dimeren zu kennen und die Extinktionskoeffizienten dann in Spektralgebieten zu bestimmen, in dem nur die gefärbte Form (freies Radikal) absorbiert. Im allgemeinen werden zwei spektrophotometrische Aufnahmen genügen, um bei einem Radikal für zwei Konzentrationen die Dissoziationsgrade und damit die Dissoziationskonstanten zu bestimmen. Ja es genügt ein *einfacher colorimetrischer Vergleich*, solange man nur das Spektralgebiet, in dem das Dimere absorbiert, durch geeignete Filter fernhält. Die Methode läßt sich auf *alle Radikale* anwenden, sofern man nur unter Bedingungen arbeitet, bei denen sie im Laufe der Messung durch Luft- oder andere Einflüsse nicht zersetzt werden. Verunreinigungen und Zersetzungsprodukte sind ohne Einfluß, wenn sie nicht im untersuchten Spektralgebiet absorbieren. Wir hoffen, in Bälde gelegentlich der Untersuchung anderer Radikale über Verwendungen der neuen Methode berichten zu können.[1])

Theoretische Folgerungen.

Da es wegen der Zersetzlichkeit freier Radikale aussichtslos erscheint, Gleichgewichte zwischen diesen und ihren Dimeren in Dampfform zu bestimmen, ist es wichtig,

[1]) Über die Methode und einige Anwendungen wurde bereits in der Sitzung der Chem. Ges. Karlsruhe vom 19. XI. 28 berichtet.

Digitized by Google

um den Einfluß der Lösungsmittel kennen zu lernen, die *Dissoziationswärme ein und derselben Verbindung in verschiedenen*

Dissoziationswärmen der N–N-Bindungen in Tetrazanen.

Tetrazane	Lösungsmittel	Temp.-Interv. z. Rechn. benützt in Grad	Dissoz.-Energie in cal. berechnet	K — 18°	Lösl. d. Hydrazins
Tetraphenyl-dibenzoyl	Toluol	−18,1/−25,4	9 800	$1{,}14 \cdot 10^{-4}$	0,126
,,	,,	−18,1/−32,3	10 500		
,,	,,	−18,1/−50,3	10 300		
,,	,,	−25,4/−50,3	10 400		
,,	Aceton	−18,6/−32,3	8 200	$1{,}48 \cdot 10^{-4}$	2,1496
,,	,,	−32,3/−50,7	7 700		
,,	Chloroform	−18,1/−26,6	5 900	$2{,}36 \cdot 10^{-3}$	1,351
,,	,,	−18,1/−49,2	5 200		
,,	,,	−18,1/−36,1	5 300		
,,	Äther	−18,5/−32,2	9 100	$2{,}75 \cdot 10^{-5}$	0,114
,,	,,	−26,8/−32,2	10 100		
Di-p-tolyl-diphenyl-dibenzoyl	Toluol	−18,5/−32,3	9 200	$4{,}33 \cdot 10^{-4}$	—
		−18,5/−49,4	8 500		
Tetra-p-tolyl-dibenzoyl	,,	−18,5/−32,3	8 300	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	—
		−18,5/−48,7	8 100		
Di-p-anisyl-diphenyl-dibenzoyl	Aceton	−18,6/−32,3	7 600	$3{,}52 \cdot 10^{-3}$	—
		−32,3/−50,4	7 400		
Tetra-p-anisyl-dibenzoyl	,,	−0/−50	nicht bestimmbar	Völlige Dissoziat.	—
Di-p-bromphenyl-diphenyl-dibenzoyl	Toluol	−18,5/−32,3	9 900	$3{,}39 \cdot 10^{-5}$	—
Tetra-p-bromphenyl-dibenzoyl	,,	−18,6/−32,0	12 500	$1{,}44 \cdot 10^{-5}$	—
Di-p-nitrophenyl-diphenyl-dibenzoyl	Chloroform	−18,5/−32,5	18 100	$8{,}34 \cdot 10^{-6}$	—

Lösungsmitteln zu vergleichen. Die Zusammenstellung zeigt, daß die Dissoziationsenergie durch den Wechsel des Lösungsmittels *weitgehend* beeinflußt werden kann (Schwankungen zwischen 10 000 und 5500 cal.) in dem Sinne, daß *wachsenden Dissoziationskonstanten abnehmende Dissoziationswärmen* entsprechen (Ausnahme Äther?). Dagegen scheint, wie schon früher betont worden ist, zur *Löslichkeit des Hydrazins* (und dementsprechend wohl auch des Tetrazans)

Digitized by Google

in verschiedenen Lösungsmitteln *keine einfache Beziehung* zu bestehen.

Obwohl also der Einfluß, den das Lösungsmittel auf die Dissoziationswärme ausübt, sich nicht ausschalten läßt, kann man doch allgemein folgern, daß die *Energie der N–N-Bindung* (und damit wohl auch anderer chemischer Bindungen), *bei verschiedenen Verbindungen in recht weiten Grenzen veränderlich ist;* denn, berücksichtigt man, daß die Dissoziationswärme des Stickstoffmoleküls ungefähr 270 000 cal. ist, so würde dies für die einfache Stickstoffbindung in diesem Molekül einen Wert von 90 000 cal. bedeuten. Die Dissoziationswärme der N–N-Bindung in den untersuchten Tetrazanen schwankt zwischen 7 000 und 18 000 cal.

Besonders interessant erscheint es, unter den früher angegebenen Gesichtspunkten *wechselnde Substitution, Dissoziationskonstante* und *Dissoziationswärme miteinander zu vergleichen.* Will man den Einfluß des Lösungsmittels einigermaßen ausschalten, so muß dieser Vergleich wenigstens in ein und demselben Lösungsmittel durchgeführt werden[1]). Aus experimentellen Gründen ist dies leider nicht immer möglich. Als Lösungsmittel haben wir deshalb, soweit angängig, Toluol verwendet und nur da, wo dies nicht möglich war, das Toluol durch das in seiner Wirkung sehr ähnliche Aceton ersetzt. Es hat sich gezeigt, daß bei den bis jetzt untersuchten Radikalen bei *verschiedenartiger Substitution einem Wachsen der Dissoziationskonstanten* eine *Abnahme der Dissoziationswärme* entspricht.

Die Hoffnung, daß wechselnde Substitutionen an den Phenylgruppen der Tetraaryl-diacyl-tetrazane (CH_3, OCH_3)

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. In einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit von Herrn Ziegler (siehe dieses, bzw. folgende Hefte von Liebigs Annalen), die uns bereits vor der Veröffentlichung zugänglich gemacht worden ist, ist die Frage angeschnitten worden, wie Dissoziation im Dampfzustand und Dissoziation in Lösung miteinander zusammenhängen. Es wäre deshalb besonders erwünscht, abzuleiten, inwieweit ein Vergleich verschiedenartig gebauter Radikale in Lösung, wie wir ihn vorgenommen haben, überhaupt zulässig ist. Auf Wunsch von Herrn Ziegler stellen wir die Veröffentlichung dieser Erwägungen noch einige Zeit zurück.

Digitized by Google

übersichtliche Zusammenhänge ergeben würden, hat sich vollkommen erfüllt. Die Einführung positivierender Gruppen in die Parastellung der Phenylgruppe setzt den Dissoziationsgrad der entsprechenden Tetrazane (unter vergleichbaren Bedingungen) herauf, die Einführung negativierender Gruppen (Br, NO_2) wirkt im umgekehrten Sinne. Der Einfluß wechselnder Substitution an demjenigen Stickstoffatom, das an der Radikalbildung nicht beteiligt ist, äußert sich also hier genau in derselben Weise, wie dies H. Wieland bei den Diarylstickstoffen festgestellt hat. Dagegen wirkt, wie bereits früher gezeigt worden ist, wechselnde Substitution an dem radikalbildenden (β) Stickstoffatom der Triaryl-hydrazyle genau umgekehrt (α-α-Diphenyl-β-trinitrophenyl-hydrazyl monomolekular!). Es scheint also, daß ein und dieselbe Art der Substitution am *α-Stickstoffatom* des Hydrazingefüges die Dissoziation und Dissoziationswärme entgegengesetzt beeinflußt wie am *β-Stickstoffatom.*

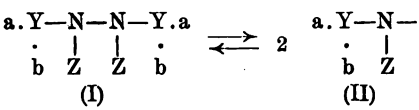
Besonders auffallend an dem Untersuchungsmaterial erscheint die außerordentlich große Wirkung, die die Veränderung der Substitution in p-Stellung der α-Arylgruppen (also in einer Stelle, die recht weit von dem radikalbildenden Stickstoffatom entfernt ist) auf die Größe der Dissoziation der entsprechenden Tetrazane ausübt. So ist es möglich gewesen, durch geringfügige Änderungen des Moleküls von einem Tetrazan, dessen Dissoziation eben bemerkbar ist (*Tetra-p-nitrophenyl-dibenzoyl-tetrazan*), zu dem auch bei -50^0 in Lösung noch völlig monomolekularen *Di-p-anisyl-benzoyl-hydrazyl* zu gelangen. Der starken Veränderlichkeit der Dissoziationskonstanten entspricht die erhebliche Veränderung der Dissoziationswärme (größte etwa 18000 cal, kleinste gemessene rund 7000 cal).

Wichtig ist aus theoretischen Gründen die Beantwortung der Frage, ob die Wiederholung der gleichen Substitution an beiden Phenylgruppen sich gegenüber der an einer Phenylgruppe verstärkt. Qualitativ ist es nach dem vorhandenen Untersuchungsmaterial durchaus der Fall (Einführung einer und zweier CH_3, Br, OCH_3, NO_2-Gruppen!).

Digitized by Google

Dagegen reicht das Untersuchungsmaterial nicht aus, um mit Sicherheit festzustellen, ob die Wiederholung der Substitution auch quantitativ, also additiv in der Veränderung der Dissoziationswärme zum Ausdruck kommt.

Das bis jetzt vorliegende Untersuchungs- und Rechnungsmaterial über die *wechselnde Dissoziationsenergie* von Tetrazanen scheint uns einige Schlußfolgerungen zu gestatten, die für die gesamten Vorstellungen von der wechselnden Affinität chemischer Bindungen von Interesse sind. Denken wir uns einen Körper der *allgemeinen Form* (I), der für den Fall einer Dissoziation die *Radikale* (II) liefert. Hierbei seien Y und Z verschiedene, aus einer kleineren oder größeren Zahl von C-Atomen bestehende Reste. Y selbst sei durch die Atome oder Atomgruppen a und b substituiert. Variieren wir nun a (a′, a″, a‴), z. B. in der Arylgruppe der Tetraaryl-dibenzoyl-tetrazane (a = H, a′ = CH_3, a″ = OCH_3, a‴ = NO_2), so gibt es zwei Möglichkeiten, wie die Veränderung der Substituenten die Affinitäten des Moleküls beeinflussen kann:



(I) (II)

1. Die *Gruppe* Y–b verhält sich wie *ein relativ starrer Rest,* so daß die Variation von a (vergleichbar dem mehr oder minder starken Zug einer Kraft) in einem *Wechsel der Affinität* an *der* Stelle *des Moleküls* zum Ausdruck kommt, die *nicht* in diesen starren Rest eingebaut ist (N–N-Bindung). Die *nachgewiesene Veränderung der Dissoziationswärme* in *wechselnd substituierten Tetra-aryl-diacyl-tetrazanen* zeigt, daß selbst sehr lange Atomketten sich wie fast starre Gebilde verhalten können (I und II, Y = .C_6H_4.N., a = R, b = R′.C_6H_4). Allgemein wird die Zugehörigkeit von Gruppen von Radikalen hierzu daran zu erkennen sein, daß übersichtliche Gesetze für den Einfluß wechselnder Substitution bestehen.

2. Es kann aber auch sehr wohl sein, daß ein starrer Rest überhaupt fehlt oder daß mehrere nicht in einen starren Rest eingebaute Stellen in Y vorhanden sind; dann kann sich der affinitätsverändernde Einfluß wechselnder Sub-

Digitized by Google

stitution auf alle oder wenigstens einige Bindungen des gesamten Moleküls verteilen oder auf irgendeine andere Bindung auswirken, z. B. auf die Bindung Y–b usw. Auch hierfür sind Beispiele bekannt: Fälle, in denen erkannte Regelmäßigkeiten durch Veränderung der Substitution durchbrochen werden (Existenz des Penta-phenyl-äthyls, des Triphenyl-hydrazyls usw.).

Ist für eine Reihe von Radikalen die erste der beiden Möglichkeiten gültig, so wird die Veränderlichkeit der Affinität scheinbar in Übereinstimmung mit dem Thiele-Wernerschen Prinzip erfolgen, im zweiten Falle dagegen werden Abweichungen auftreten.[1]) Weitere Forschungen werden aufzuklären haben, warum in manchen Resten die Affinitätsverteilung der Möglichkeit 1., in anderen der von 2. entspricht.

Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft sprechen wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Untersuchung unseren ergebenen Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Umsatz von Benzoyl-azo-p-brombenzol mit Kupfer-(II)-chlorid.

Die Azoverbindung wurde nach Ponzio und Charrier aus Benzoyl-bromphenyl-hydrazin mit N_2O_3 dargestellt. Es ist vorteilhaft, für gute Kühlung Sorge zu tragen und das N_2O_3 flüssig zur Anwendung zu bringen.

[1]) Die angeführten Überlegungen gelten nur, solange nicht andere Einflüsse (wie z. B. stark wechselnde Raumerfüllung) hinzutreten, sind aber nicht von der speziellen Art der Bindung, z. B. N–N, abhängig. Es *kann* weiterhin sein, daß *gleichartige Variation* von a in zwei Verbindungsreihen des Schemas (I) und des folgenden Schemas $a.\overset{\cdot}{\underset{b}{Y}}.N.X$, also z. B wechselnde Substitution in Diarylstickstoffen und Diarylhydrazinen die Affinität der Bindungen $\overset{\cdot}{\underset{b}{N}}$–N und N–X gleichsinnig verändert, so daß scheinbar dem Rest $a.\overset{\cdot}{\underset{b}{Y}}$—N— eine gewisse Bindefähigkeit (Valenzbeanspruchung) zukommt. Aber eine theoretische Notwendigkeit hierfür besteht nicht, vielmehr kann ebenso der Fall 2 wie oben auftreten (Folge: scheinbar wechselnde Valenzbeanspruchung einer Gruppe in verschiedenen Reihen).

Digitized by Google

Eine alkoholische Lösung von 5 g Benzoyl-azo-p-brombenzol wurde mit einer alkoholischen Lösung von 5 g wasserhaltigem Kupfer-(II)-chlorid[1]) allmählich versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen konz. Salzsäure gelöst. Durch Zusatz von viel Wasser zur Reaktionslösung fiel ein krystallinisches Produkt (2—2,5 g) aus. Dieses wurde nach dem Trocknen mit Äther digeriert, wobei ein beträchtlicher Teil in Lösung ging. Als Rückstand hinterblieben 0,7—1 g fast reines α,α'-Di-p-bromphenyl-β-benzoylhydrazin. Schmelzp. 230°.

Die ätherische und die ursprünglich alkoholische Lösung wurden vereinigt, Alkohol und Äther abdestilliert. Die zurückbleibenden gelbbraunen Schmieren lieferten bei der Behandlung mit Wasserdampf ein milchig weiß getrübtes Destillat von esterartigem Geruch. Wurde dieses nach Zugabe einiger ccm verdünnter Natronlauge bis zum Verschwinden des esterartigen Geruches am Rückflußkühler gekocht, so schieden sich beim Erkalten gelblichweiße Blättchen ab, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 62° schmolzen. Mischschmelzpunkt mit p-Chlorbrombenzol unverändert.

Aus dem Filtrat des p-Chlorbrombenzols schieden sich beim Ansäuren mit konz. Salzsäure weiße Krystallnadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 121 bis 122° schmolzen. Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure unverändert.

α,α'-Di-p-bromphenyl-β-benzoylhydrazin.

Nach vielfachen Variationen der Versuchsbedingungen erwies sich folgende Vorschrift als zweckmäßig:

In eine siedende Lösung von 5 g p-Bromphenyl-β-benzoylhydrazin in 100 ccm Alkohol werden nach und nach 10—15 g Kupferacetat eingetragen. Die Beendigung der Reaktion erkennt man an dem Aufhören der dabei auftretenden N_2-Entwicklung. Nach diesem Zeitpunkt erhält

[1]) Wasserfreies Cu-(II)-chlorid wirkt gleichartig, nur stürmischer.

Digitized by Google

man die tiefgrüne Lösung noch einige Minuten am Sieden, filtriert vom ausgeschiedenen Kupferoxydul ab. Nach dem Abdestillieren des Alkohols[1]) auf dem Wasserbad werden die hinterbleibenden Schmieren mit Wasserdampf destilliert; der nichtflüchtige Rückstand erstarrt beim Erkalten und wird zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Die weißen Nadeln schmelzen dann bei 235°. Ausbeute 20 bis 30 Proc. d. Th.

4,127 mg Subst.: 7,71 mg CO_2, 1,26 mg H_2O.

$C_{19}H_{14}ON_2Br_2$	Ber.	C 51,2	H 3,14
	Gef.	„ 50,95	„ 3,41.

α,α'-Di-p-nitrophenyl-β-benzoylhydrazin.

Die Benzoylierung des p-Nitrophenylhydrazins erfolgte nach E. Hyde.[2]) Zu beachten ist nur die gute Durchmischung von Benzoesäureanhydrid und Hydrazin, da sonst wegen der unvollständigen Schmelze (100°) die Ausbeuten schlechter werden.

Die Darstellung des Hydrazins erfolgte wie oben, nur wurde die Menge des Kupferacetats auf das 1,5 fache der beim Bromkörper verwandten erhöht. Die tiefgelben Nadeln lösen sich leicht in heißem Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich sind sie in Äther. Alkoholische Lösungen färben sich auf Zusatz von Alkalien tiefrot.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt der Körper bei 276°.

4,071 mg Subst.: 9,04 mg CO_2, 1,42 mg H_2O.

$C_{19}H_{14}O_5N_4$	Ber.	C 60,31	H 3,72
	Gef.	„ 60,56	„ 3,90.

α-p-Anisyl-β-benzoylhydrazin.

Das verwendete Anisylhydrazin wurde nach M. Padoa und L. Santi[3]) dargestellt. Das sehr empfindliche Rohprodukt wird durch scharfes Abpressen mit der hydraulischen Presse und Trocknen im Vakuumexsiccator so beständig, daß es sich einige Wochen ohne merkliche Zersetzung hält.

13,8 g dieses Produktes werden mit 25 g Benzoesäureanhydrid, beides gut pulverisiert, eine Stunde auf 100° erhitzt. Aus der beim Erkalten erstarrenden Schmelze können durch Digerieren mit Äther die Nebenprodukte entfernt werden. Den weißen krystallinen Rück-

[1]) Der Alkohol enthielt stets kleine Mengen Aldehyd (Geruch!). Nachweisbar als p-Nitrophenylhydrazon.

[2]) B. 32, 1811 (1899). [3]) A. d. R. Acc. (5) 20II.

Digitized by Google

stand erhält man durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 139—140°.

4,458 mg Subst.: 11,34 mg CO_2, 2,30 mg H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Ber.	C 69,30	H 5,82
	Gef.	„ 69,37	„ 5,77.

α,α'-Di-p-anisyl-β-benzoylhydrazin.

Darstellung und Mengenverhältnisse wie beim Nitroprodukt. Die weißen Nadeln, die sich leicht in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol lösen, schmelzen bei 228°. Am Licht färben sie sich nach einiger Zeit rosa.

4,831 mg Subst.: 12,81 mg CO_2, 2,55 mg H_2O.

$C_{21}H_{20}O_3N_2$	Ber.	C 72,38	H 5,78
	Gef.	„ 72,32	„ 5,91.

p-Tolylhydrazin. Eine unter Erwärmen hergestellte Lösung von 54 g Toluidin in 110 g konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser wird unter guter Rührung auf Eis gegossen. Der ausgefallene feine Krystallbrei wird mit 38—40 g $NaNO_2$ in 50 g Wasser diazotiert. Die Diazolösung wird in eine Auflösung von 250 g Zinnchlorür in der gleichen Menge konz. Salzsäure bei 0° eingegossen. Nach einstündigem Stehen wird abgenutscht, in Wasser gelöst und kalt mit Natronlauge versetzt. Die dabei sich ausscheidenden feinen weißen Blättchen werden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ.[1]) Zur Weiterverarbeitung sind sie rein genug.

Der Darstellung des *α,α'-Di-p-tolyl-β-benzoylhydrazins*[2]) nach Gattermann-Hölzle haben wir nichts hinzuzufügen.

Abhängigkeit der Bildung des α,α'-Di-phenyl-β-benzoylhydrazins von Zusätzen.

A. *Bildung ohne Zusatz*: 5 g Benzoylphenylhydrazin, 100 ccm Alkohol, 10 g Kupferacetat. Sonst Verarbeitung wie beim p-Bromphenylbenzoylhydrazin. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Verwendung von Tierkohle: 1,16 g Hydrazin im Mittel.

B. *Zusatz von Diazoniumchlorid*: 5 g Benzoylphenylhydrazin in 250 ccm Alkohol. In die siedende Lösung wurden rasch 40 g Kupferacetat und 5 g alkoholfeuchtes Diazoniumchlorid eingetragen. Ausbeute 3,2 g Hydrazin.

Zusatz von 12,5 g Diazoniumchlorid. Ausbeute 4 g.

C. *Zusatz von Phenylhydrazinchlorhydrat*: Ansatz wie unter A., nur mit 80—90-proc. Alkohol. Der alkoholischen Lösung wurden wechselnde Mengen von Phenylhydrazin-chlorhydrat zugesetzt.

---

[1]) Nach der Vorschrift von E. Fischer (B. 9, 896) erhält man nur sehr geringe Ausbeuten. [2]) B. 25, 1080 (1892).

Digitized by Google

1.	1 g	Phenylhydrazin-HCl,	5 g	Kupferacetat,	Ausbeute	1,7 g
2.	3 g	„	10 g	„	„	2,3 g
3.	5 g	„	15 g	„	„	3,2 g
4.	20 g	„	50 g	„	„	4,5 g.

α-Phenyl-α'-p-bromphenyl-β-benzoylhydrazin.

Zu einer siedenden Lösung von 1 g α-p-Bromphenyl-β-benzoylhydrazin und 5 g Phenylhydrazin-chlorhydrat werden rasch 20 g Kupferacetat zugegeben. Weiterverarbeitung wie früher. Nach mehrmaligem Umkrystillisieren aus Alkohol und zuletzt aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle schmolzen die weißen Nadeln bei 198—199°.

0,0462 g Subst.: 0,1053 g CO_2, 0,0166 g H_2O.

$C_{19}H_{15}ON_2Br$	Ber.	C 62,15	H 4,02
	Gef.	„ 62,13	„ 4,12.

Die analoge Darstellung aus 1 g Benzoylphenyl-hydrazin und 6 g p-Bromphenylhydrazin-chlorhydrat in 100 ccm Alkohol und 20 g Kupferacetat ergab hinsichtlich Ausbeute und Eigenschaften die gleiche Substanz vom Schmelzpunkt 198—199°. Mischschmelzpunkt zeigte mit der Substanz der vorherigen Darstellung keine Depression.

α-Phenyl-α'-p-anisyl-β-benzoylhydrazin
aus α-p-anisyl-β-benzoylhydrazin und Phenylhydrazin-chlorhydrat.

Darstellung und Aufarbeitung wie vorher. Da die Substanz besonders in Lösung gegen Oxydationsmittel sehr empfindlich ist, fügt man nach dem Kupferacetatzusatz zweckmäßig Hydrazobenzol oder Hydrochinon zu.

4,017 mg Subst.: 11,12 mg CO_2, 2,10 mg H_2O.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$	Ber.	C 75,44	H 5,69
	Gef.	„ 75,50	„ 5,85.

α-Phenyl-α'-p-tolyl-β-benzoylhydrazin.

Aus Tolyl-benzoyl-hydrazin und Phenylhydrazin-chlorhydrat; weiße Krystalle. Schmelzp. 171—172° aus Benzol.

4,555 mg Subst.: 13,24 mg CO_2, 2,46 mg H_2O. — 5,608 mg Subst.: 0,467 ccm N_2 (21°, 750 mm).

$C_{20}H_{18}ON_2$	Ber.	C 79,43	H 6,00	N 9,27
	Gef.	„ 79,28	„ 6,09	„ 9,36.

Digitized by Google

α-Phenyl-α'-p-nitrophenyl-β-benzoylhydrazin.

Aus p-Nitrophenyl-benzoylhydrazin und Phenylhydrazin-chlorhydrat. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 172—173° aus Alkohol.

4,249 mg Subst.: 10,70 mg CO_2, 1,64 mg H_2O.

$C_{19}H_{15}O_3N_3$	Ber.	C 68,45	H 4,53
	Gef.	„ 68,68	„ 4,32.

Oxydationen.

A. Je 0,5 g Hydrazin wurden in 5 ccm $^n/_2$-Na-Methylat und 25 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst, dann wurde auf — 20° abgekühlt und, wie früher[1]) beschrieben, in einem vorgekühlten Scheidetrichter zu 25 ccm 30-proc. Ferricyankalilösung von 0° zugegeben. Das zuerst violett sich ausscheidende Oxydationsprodukt wird schnell hellbraun bis braunrot. Es wurde sofort mit dem auf — 20° vorgekühlten Lösungsmittel (im allgemeinen etwa 150 ccm) durch Ausschütteln aufgenommen und zur Trennung der Schichten Eiswasser zugesetzt. Die abgetrennte mehr oder minder tiefgefärbte Schicht des gelösten Radikals muß 8—10 mal mit je etwa 50 ccm Eiswasser gut durchgeschüttelt werden; nur dann werden die Werte für die Menge Radikal, die im Gleichgewicht vorhanden ist, durch weiteres Ausschütteln nicht mehr verändert. Verwendet man Äther als Lösungsmittel, so muß mindestens 15 mal ausgeschüttelt werden.

B. In einzelnen Fällen war es notwendig, die Substanz (etwa 0,75 g) in 150 ccm Lösungsmittel zu lösen und dann mit 25 g Bleidioxyd[2]) 5 Minuten durchzuschütteln. Man verfuhr dabei so, daß man die Lösung auf — 20° kühlte und nach Eintragen des PbO_2 unter ständigem Rühren bis auf etwa 0° erwärmen ließ. Dann wurde schnell in ein Gefäß filtriert, welches sich in Eis-Kochsalzmischung be-

[1]) a. a. O.

[2]) Das Bleidioxyd war, da die vorhandenen Sorten nur sehr unvollständig oxydierten, aus Bleiacetat und Chlor selbst bereitet. Das ausgeschiedene PbO_2 wurde vielfach mit heißem Wasser ausgezogen. Dann wurde das Wasser durch Aceton und schließlich durch Äther verdrängt. Die bei Zimmertemperatur getrocknete Substanz wurde zu den Oxydationen verwandt.

Digitized by Google

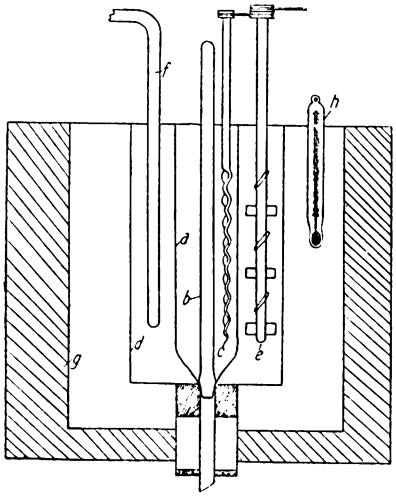
fand. Diese Lösung wurde dann zu den Dissoziationsbestimmungen verwandt. Soweit nach diesem Verfahren gearbeitet wurde, ist es bei den Gleichgewichtsbestimmungen vermerkt.

A. Gleichgewichtsbestimmungen.

Die Radikallösung wurde auf -18^0 vorgekühlt und mit einer gekühlten Pipette abpipettiert. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die dabei entstehende Erwärmung etwa 3^0 betrug. Die gemessene Menge (50 bzw. 100 ccm) wurde in einem Erlenmeyer längere Zeit im Thermostaten bei -18^0 belassen, dann wurde, wie früher angegeben[1]), möglichst schnell bis zur ersten Entfärbung und schließlich bis zur bleibenden Entfärbung mit Hydrazobenzol-Lösung titriert.

B. Einfrierung des Gleichgewichtes durch Abschrecken.

Der benützte Thermostat (Zeichnung) bestand aus einem länglichen Tropftrichter (*a*), der die Radikallösung enthielt, mit einem Innenschliffstöpsel (*b*). Zur besseren Abdichtung des Schliffes wurde in den Tropftrichter eine kleine Menge Quecksilber gebracht. Lag die gewünschte Temperatur unter der Gefriertemperatur des Quecksilbers, so waren die Lösungen so zähflüssig, daß eine Dichtung überflüssig war. Durch einen kleinen Rührer (*c*) wurde die Radikallösung in mäßiger Bewegung gehalten. Der Tropftrichter selbst war von einem Gefäß (*d*) umgeben, in welchem sich die gewünschte Salzmischung (Kryohydrat) befand. Ein Rührer (*e*) sorgte auch hier für gute Durchmischung. Die Temperatur wurde durch ein Stocksches Dampftensionsthermometer (*f*) gemessen. Das Gefäß (*d*) war durch einen weiteren Zinkmantel (*g*) umgeben, der nach außen zur Verhinderung der Wärmeeinstrahlung gut isoliert war. Der



[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Zwischenraum zwischen *d* und *g* war mit Toluol ausgefüllt, das durch Einwerfen von fester Kohlensäure immer etwa 1—2° unter dem Gefrierpunkt des verwendeten Kryohydrates gehalten wurde [Kontrolle durch Pentanthermometer (*h*)].

Die Radikallösung wurde die gewünschte Zeit im Thermostaten gelassen, dann wurde der Verschlußstöpsel (*b*) schnell herausgezogen und die Lösung auf feste Kohlensäure auffließen gelassen. Die Titration wurde wie oben ausgeführt. Nur war es notwendig, die zur ersten Entfärbung notwendige Hydrazobenzolmenge besonders gegen Ende langsam zufließen zu lassen, denn die Reaktion zwischen Radikal und Reduktionsmittel verläuft nicht unmeßbar schnell, so daß die Gefahr einer Übertitration besteht. Die Nachbildungsgeschwindigkeit des Radikals bei −80° ist außerordentlich klein (Gleichgewichtseinstellung dauert etwa einen Tag), so daß durch die langsame Zugabe keine Fehler bei der Messung des Gleichgewichtszustandes auftreten. Um den Punkt der bleibenden Entfärbung zu ermitteln, sorgt man für Erwärmung der Lösung bis Zimmertemperatur. Der Endpunkt der bleibenden Entfärbung war dadurch festgelegt, daß innerhalb 5 Minuten kein merkbares Nachdunkeln der Lösung mehr erfolgte.

Fehlerquellen: 1. Um den Fehler, der durch die Adhäsion der Lösung am Glas entsteht, auszuschalten, wurde zunächst in den Tropftrichter reines Lösungsmittel von der gewünschten Kühltemperatur eingefüllt, dann ließ man nach Öffnung des Stöpsels auslaufen und verschloß die Öffnung wieder, nachdem 10 Tropfen nachgelaufen waren. Dann wurde die Radikallösung eingefüllt und beim Auslaufenlassen ebenso verfahren.

2. Da die Lösung bei −15° abpipettiert, die Gleichgewichte jedoch bis −50° gemessen wurden, entstehen Fehler durch die Kontraktion der Lösung. Um diese ungefähr zu bestimmen, wurde ein 100-ccm-Meßkolben, der mit Lösungsmittel von −15° bis zur Marke aufgefüllt war, auf −50° abgekühlt, dann wurde aus einer Bürette schnell so viel Lösungsmittel zufließen gelassen, bis der Kolben wieder zur Marke aufgefüllt war. Aus diesen Werten wurde der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient des Lösungsmittels zwischen −15° und −50° ermittelt. Bei Berechnung der Dissoziationskonstanten ist die Korrektion berücksichtigt.

Äther:	Kontraktion	−50°/−15° = 4,9 ccm;	$3\alpha = 0{,}00142$.
Chloroform:	„	−50°/−19° = 4,0 ccm;	$3\alpha = 0{,}00131$,
Aceton:	„	−50°/−15° = 4,74 ccm;	$3\alpha = 0{,}00136$,
Toluol:	„	−50°/−17° = 3,6 ccm;	$3\alpha = 0{,}00115$.

Digitized by Google

3. *Prüfung auf wirkliche Einstellung des Gleichgewichts bei tiefer Temperatur*:

Aus einer Lösung von α,α'-Di-phenyl-β-benzoylhydrazyl wurden 75 ccm entnommen und nach sechsstündiger Kühlung im Thermostaten bei $-50{,}3^0$ auf -80^0 abgeschreckt und titriert (I). Weitere 75 ccm wurden $6^1/_2$ Stunden bei etwa -62^0 gehalten und titriert (II). Eine gleiche Menge wurde etwa 20 Stunden bei -80^0 gehalten, darauf ließ man sie während einer Dauer von 6 Stunden auf $-50{,}3^0$ erwärmen und titrierte wie oben (III).

Zur Titration benutzte Anzahl ccm korr.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: erste Entfärbung	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: bleibende Entfärbung	Radikal in Procenten	Mol. Vol. d. Tetrazans	K	Temperatur	Kühlzeit
I 72,0	0,175	3,67	4,77	392	$6{,}10\cdot10^{-6}$	-50^0	6 Stdn.
II 71,2	0,16	4,32	3,71	329	$4{,}34\cdot10^{-6}$	etwa -62^0	$6^1/_2$ Stdn.
III 72,0	0,19	3,92	4,85	368	$6{,}73\cdot10^{-6}$	$-50\cdot3^0$	20 Stdn. -80^0 / 6 Stdn. $-50\cdot3^0$

Die Gleichgewichtseinstellung wird also bei -50^0 innerhalb 6 Stunden von beiden Seiten erreicht.

Zur Titration benutzte Anzahl ccm korr.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: erste Entfärb.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: bleibende Entfärb.	Radikal in Procenten	Mol. Vol. d. Tetrazans	K	Kühlzeit
Vergleich der Dissoz.-Konst. nach Verfahren A und B, s. S. 156.						
A 50	0,68	4,60	14,8	217	$1{,}2\cdot10^{-4}$	nicht abg.
50	0,62	4,02	15,4	248	$1{,}13\cdot10^{-4}$	„ „
B 50	0,55	3,28	16,8	305	$1{,}11\cdot10^{-4}$	abgeschr.
50	0,58	3,38	17,1	296	$1{,}19\cdot10^{-4}$	„

Sämtliche Titrationen wurden, da die Unterschiede innerhalb der Fehlerquellen liegen, nach B ausgeführt.

Gleichgewichtsbestimmungen.

α,α'-Di-phenyl-β-benzoylhydrazyl.

Toluol $-18{,}1^0$

75	0,65	3,02	21,5	496	$1{,}19\cdot10^{-4}$	20 Min.
75	0,74	3,99	18,5	375	$1{,}12\cdot10^{-4}$	20 „
75	0,73	3,88	18,8	386	$1{,}13\cdot10^{-4}$	20 „

Digitized by Google

Zur Titration benutzte Anzahl ccm korr.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: erste Entfärb.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: bleibende Entfärb.	Radikale in Procenten	Mol. Vol. d. Tetrazans	K	Kühlzeit
			Toluol −25,4°			
49,5	0,55	5,70	9,66	174	$5{,}94 \cdot 10^{-5}$	25 Min.
49,5	0,58	5,47	10,60	182	$6{,}92 \cdot 10^{-5}$	„
49,5	0,59	6,11	9,66	162	$6{,}41 \cdot 10^{-5}$	„
49,5	0,57	5,63	10,10	176	$6{,}47 \cdot 10^{-5}$	„
			Toluol −36,1°			
73	0,40	5,60	7,15	261	$2{,}19 \cdot 10^{-5}$	45 Min.
73	0,39	5,20	7,50	280	$2{,}17 \cdot 10^{-5}$	„
73	0,42	5,56	7,55	262	$2{,}35 \cdot 10^{-5}$	„
73	0,40	5,53	7,23	264	$2{,}22 \cdot 10^{-5}$	„
			Toluol −32,2°			
73,7	0,42	3,91	10,70	377	$3{,}43 \cdot 10^{-5}$	30 Min.
73,7	0.39	3,59	10,90	410	$3{,}26 \cdot 10^{-5}$	„
			Toluol −50,3°			
72	0,17	3,67	4,64	392	$5{,}76 \cdot 10^{-6}$	6 Stdn.
72	0,18	3,80	4,74	378	$6{,}25 \cdot 10^{-6}$	„
			Chloroform −18,1°			
75	1,50	2,15	70,00	698	$2{,}34 \cdot 10^{-3}$	15 Min.
75	1,45	2,04	71,20	735	$2{,}39 \cdot 10^{-3}$	„
			Chloroform −26,6°			
73,7	1,34	2,13	63,00	691	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	30 Min.
73,7	1,18	1,77	66,80	833	$1{,}61 \cdot 10^{-3}$	„
			Chloroform −36,1°			
73	1,02	1,75	58,3	835	$9{,}78 \cdot 10^{-4}$	45 Min.
73	1,81	3,71	48,8	394	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$	„
73	1,38	2,65	52,2	550	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	„
			Chloroform −32,7°			
73,7	1,24	2,10	59,40	700	$1{,}24 \cdot 10^{-3}$	3 Stdn.
73,7	1,20	2,07	58,00	710	$1{,}13 \cdot 10^{-3}$	„
			Chloroform −49;2°			
71,5	1,00	2,20	45,50	650	$5{,}85 \cdot 10^{-4}$	5½ Stdn.
71,5	0,95	2,10	45,20	680	$5{,}47 \cdot 10^{-4}$	6 „
			Aceton −18,5°			
75	0,54	1,88	28,7	800	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$	30 Min.
75	0,57	2,07	27,5	725	$1{,}44 \cdot 10^{-4}$	„
100	1,02	4,45	22,90	450	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$	„
100	0,99	4,15	23,80	482	$1{,}54 \cdot 10^{-4}$	„

Digitized by Google

Zur Titration benutzte Anzahl ccm korr.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: erste Entfärb.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: bleibende Entfärb.	Radikal in Procenten	Mol. Vol. d. Tetrazans	K	Kühlzeit
			Aceton $-32{,}3^0$			
73,5	0,52	3,97	13,10	371	$5{,}38 \cdot 10^{-5}$	30 Min.
73,5	0,40	2,11	18,90	697	$6{,}40 \cdot 10^{-5}$	„
73,5	0,49	3,28	14,90	448	$5{,}82 \cdot 10^{-5}$	„
			Aceton $-50{,}7^0$			
95,2	0,30	3,29	9,13	578	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$	90 Min.
95,2	0,28	2,87	9,77	682	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$	„
			Aceton -50^0			
95,2*)	0,35	3,29	10,60	578	$2{,}14 \cdot 10^{-5}$	90 Min.
95,2*)	0,31	2,92	10,60	653	$1{,}92 \cdot 10^{-5}$	„
*) Nicht abgeschreckt.						
			Äther $-18{,}5^0$			
Die ätherische Lösung des Radikals war 15 mal mit Wasser zur Entfernung des Alkohols ausgeschüttelt.						
100	0,52	5,70	9,13	351	$2{,}62 \cdot 10^{-5}$	85 Min.
100	0,52	5,43	9,58	368	$2{,}76 \cdot 10^{-5}$	30 „
100	0,55	5,86	9,40	342	$2{,}85 \cdot 10^{-5}$	35 „
100	0,54	5,80	9,32	345	$2{,}7810^{-.5}$	35 „
			Äther $-26{,}8^0$			
98,3	0,37	5,30	7,00	371	$1{,}42 \cdot 10^{-5}$	30 Min.
98,3	0,39	5,39	7,24	365	$1{,}50 \cdot 10^{-5}$	45 „
98,3	0,37	4,59	8,06	434	$1{,}66 \cdot 10^{-5}$	45 „
98,3	0,31	3,25	9,55	605	$1{,}67 \cdot 10^{-5}$	30 „
			Äther $-32{,}2^0$			
98	0,17	1,52	11,20	1290	$1{,}09 \cdot 10^{-5}$	90 Min.
98	0,22	2,92	7,55	674	$9{,}16 \cdot 10^{-6}$	65 „
98	0,21	2,84	7,40	692	$8{,}55 \cdot 10^{-6}$	70 „
98	0,27	4,10	6,59	480	$9{,}67 \cdot 10^{-6}$	70 „
98	0,26	3,45	7,54	570	$1{,}08 \cdot 10^{-5}$	60 „
			α-Phenyl-α'-p-bromphenyl-β-benzoylhydraxyl.			
			Toluol $-18{,}5^0$			
100	0,39	2,33	16,70	860	$3{,}90 \cdot 10^{-5}$	30 Min.
100	0,35	2,20	15,90	910	$3{,}31 \cdot 10^{-5}$	60 „
75	0,33	2,63	12,50	571	$3{,}13 \cdot 10^{-5}$	30 „
75	0,34	2,71	12,50	553	$3{,}23 \cdot 10^{-5}$	30 „
			Toluol $-32{,}3^0$			
73,7	0,18	2,56	7,05	577	$9{,}28 \cdot 10^{-6}$	75 Min.
73,7	0,18	2,50	7,20	591	$9{,}45 \cdot 10^{-6}$	60 „

Digitized by Google

Zur Titration benutzte Anzahl ccm korr.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: erste Entfärb.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm: bleibende Entfärb.	Radikale in Procenten	Mol. Vol. d. Tetrazans	K	Kühlzeit
			α, α'-Di-p-bromphenyl-β-benzoylhydrazyl.			
			Toluol −18,6°			
75	0,20	2,04	9,82	736	$1{,}45 \cdot 10^{-5}$	20 Min.
75	0,20	2,05	9,75	731	$1{,}44 \cdot 10^{-5}$	„
			Toluol −32,0°			
98,5	0,215	6,89	3,12	286	$3{,}54 \cdot 10^{-6}$	$1^1/_2$ Stdn.
98,5	0,18	4,72	3,82	418	$3{,}63 \cdot 10^{-6}$	„
98,5	0,18	4,62	3,90	427	$3{,}70 \cdot 10^{-6}$	„
			α-Phenyl-α'-p-nitrophenyl-β-benzoylhydrazyl.			
			Chloroform −18,5°			
75	0,78	5,50	14,20	272	$8{,}68 \cdot 10^{-5}$	30 Min.
75	0,70	4,77	14,65	314	$8{,}0 \cdot 10^{-5}$	„
			Chloroform −32,5°			
73,7	0,34	6,89	4,95	214	$1{,}20 \cdot 10^{-5}$	2 Stdn.
73,7	0,25	4,70	5,33	313	$9{,}60 \cdot 10^{-6}$	„
			α, α'-Di-p-nitrophenyl-β-benzoylhydrazyl.			
			Chloroform 0°			
100	0,06	2,70	2,20	741	$6{,}68 \cdot 10^{-7}$	—
100	0,057	3,04	1,90	658	$5{,}6 \cdot 10^{-7}$	—
			α-Phenyl-α'-p-tolyl-β-benzoylhydrazyl.			
			Toluol −18,5°			
75	1,01	2,55	39,6	588	$4{,}41 \cdot 10^{-4}$	30 Min.
75	0,94	2,27	41,4	660	$4{,}44 \cdot 10^{-4}$	60 „
75	0,96	2,41	39,8	623	$4{,}22 \cdot 10^{-4}$	30 „
75	0,96	2,32	41,3	647	$4{,}52 \cdot 10^{-4}$	30 „
			Toluol −32,3°			
73,7	0,74	3,24	22,8	454	$1{,}48 \cdot 10^{-4}$	40 Min.
73,7	0,74	3,10	23,9	475	$1{,}58 \cdot 10^{-4}$	„
			Toluol −49,4°			
72	0,59	6,25	9,45	230	$4{,}29 \cdot 10^{-5}$	6 Stdn.
72	0,58	6,20	9,35	232	$4{,}18 \cdot 10^{-5}$	„
			α, α'-Di-p-tolyl-β-benzoyl-hydrazyl.			
			Toluol −18,5°			
75	1,23	1,83	67,4	820	$1{,}69 \cdot 10^{-3}$	20 Min.
75	1,17	1,73	67,8	867	$1{,}65 \cdot 10^{-3}$	„
75	1,36	2,07	65,8	724	$1{,}75 \cdot 10^{-3}$	„
75	1,30	1,96	66,4	765	$1{,}71 \cdot 10^{-3}$	„

Digitized by Google

Zur Titration benutzte Anzahl ccm korr.	$^n/_{10}$-Hydrazobenzol ccm		Radikale in Procenten	Mol. Vol. d. Tetrazans	K	Kühlzeit
	erste Entfärb.	bleibende Entfärb.				
			Toluol −32,3°			
73,7	0,84	1,55	54,2	950	$6{,}74 \cdot 10^{-4}$	20 Min.
73,7	1,07	2,21	48,4	665	$6{,}81 \cdot 10^{-4}$	„
73,7	0,92	1,82	50,5	810	$6{,}35 \cdot 10^{-4}$	„
			Toluol −48,7°			
72	1,04	4,87	21,40	296	$1{,}97 \cdot 10^{-4}$	5 Stdn.
72	1,05	5,03	20,85	286	$1{,}93 \cdot 10^{-4}$	„
72	1,04	4,82	21,60	298	$1{,}99 \cdot 10^{-4}$	„
			α-Phenyl-α'-p-anisyl-β-benzoylhydrazyl.			
			Aceton −18,6°			
75	2,04	2,91	70,2	515	$3{,}22 \cdot 10^{-3}$	20 Min.
75	1,98	2,65	74,8	566	$3{,}92 \cdot 10^{-3}$	„
75	2,10	2,87	73,2	523	$3{,}83 \cdot 10^{-3}$	„
75	1,91	2,65	72,2	567	$3{,}32 \cdot 10^{-3}$	„
			Aceton −32,3°			
73,5	1,76	3,17	55,6	464	$1{,}50 \cdot 10^{-3}$	40 Min.
73,5	1,72	3,02	57,0	487	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$	25 „
73,5	1,69	3,10	54,6	475	$1{,}38 \cdot 10^{-3}$	25 „
73,5	1,57	2,67	58,8	551	$1{,}52 \cdot 10^{-3}$	25 „
			Aceton −50,4°			
71,5	1,09	3,10	35,2	461	$4{,}15 \cdot 10^{-4}$	6 Stdn.
71,5	1,00	2,72	36,8	526	$4{,}08 \cdot 10^{-4}$	„
71,5	1,14	3,12	36,5	458	$4{,}57 \cdot 10^{-4}$	„
			α, α'-Di-p-anisyl-β-benzoylhydrazyl.			
			Aceton −49,5°			
71,5	2,60	2,60	100	550	vollständige	$1^1/_2$ Stdn.
71,5	2,47	2,47	100	579	Dissoziation	„

Identifizierung der Reduktionsprodukte.

Die Titrationsflüssigkeiten sämtlicher Produkte wurden gesammelt, die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Äther von Azo- und Hydrazobenzol befreit. Nach dem Umkrystallisieren hatten die Produkte denselben Schmelzpunkt wie die Ausgangsmaterialien. Mischschmelzpunkt keine Depression.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 3. Juni 1929).

Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs. VII. Die exakte Messung von Dissoziationsgleichgewichten. Bestimmung der Dissoziationswärme des Hexaphenyl-äthans[1];

von *K. Ziegler* und *Lisa Ewald.*

Mit 7 Figuren im Text.

Theoretische Einführung.

Die Chemie der freien organischen Radikale ist zurzeit auf einem Stadium ihrer Entwicklung angelangt, daß sie durch Arbeiten rein präparativen Charakters wohl noch eine Verbreiterung, aber sicher keine wesentliche Vertiefung mehr erfahren kann. Die Fragen, die sich auf präparativem Wege unter qualitativen Gesichtspunkten lösen lassen, dürften heute in der Hauptsache beantwortet sein. Es ist sicher, daß sich wichtige Fragen theoretischer Art mit Hilfe der gewöhnlichen, bei exakter, quantitativer Fragestellung ungenügenden Methoden der organischen Chemie haben beantworten lassen. Es sei nur etwa erinnert an den bestimmten Nachweis, daß beim Zustandekommen der Radikaldissoziationen *Aryle* und *ungesättigte Reste* sich weitgehend entsprechen[2]), sowie etwa daran, daß ebenfalls auf Grund von Ergebnissen der organischen Synthese an einem gewissen Einfluß der Raumerfüllung der Liganden der *Äthan*kohlenstoffatome kaum mehr gezweifelt werden kann.[3])

Eine Weiterentwicklung ist daher heute nicht so sehr

[1]) Zugleich erster Beitrag zur Thermochemie organischer Bindungsarten.

[2]) A. 434, 34 (1923); 445, 266 (1925).

[3]) Literatur vgl. die folgende Arbeit.

Digitized by Google

von der Herstellung neuer Radikaltypen zu erhoffen, als vielmehr von einer Durcharbeitung des vorliegenden umfangreichen Materials unter exakten, quantitativen Gesichtspunkten. Vor allem wird das Problem des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Assoziationstendenz von Radikalen nur so dem Verständnis näher gebracht werden können.

Zur Charakterisierung des Dissoziationsbestrebens dissoziierender Substanzen hat man bisher lediglich die *Dissoziationskonstanten* herangezogen, deren Festlegung noch dazu auf Grund der fast[1]) allgemein hierzu verwandten Bestimmung der scheinbaren Molekulargewichte in Lösungen nach osmotischen Methoden in vielen Fällen höchstens größenordnungsmäßig möglich war.

Die Dissoziationskonstanten sind aber an sich zu diesem Zweck sehr wenig geeignet, da sie stark vom Lösungsmittel abhängig, also nicht direkt stoffcharakteristisch sind. Für ein Dissoziationsgleichgewicht

$$R-R \rightleftharpoons 2R-$$

gilt die Beziehung[2]):

$$\frac{[R]^2}{[R-R]} = K = G.\frac{l^2}{L}. \qquad (1)$$

G ist die bekannte van't Hoff-Dimrothsche Konstante, l und L die *Löslichkeiten* des Radikals und seines Assoziationsprodukts.[3]) Die Bestimmung der vom Lösungsmittel unabhängigen Konstanten G ist hier nicht möglich, da man stets nur die Löslichkeit einer der beiden Substanzen, die des Radikals, oder die seines Dimeren bestimmen kann.

Aber selbst eine irgendwie mögliche Festlegung von G würde hier nicht weiterführen. Denn G ist verknüpft mit der maximalen Arbeit, die aus der Umwandlung des festen

---

[1]) Vgl. dagegen A. 437, 199ff. (1924).

[2]) A. 438, 88 (1924).

[3]) Die Bedeutung der van't Hoff-Dimrothschen Beziehung für Dissoziationsgleichgewichte der hier behandelten Art ist schon früher von St. Goldschmidt klar erkannt worden. Vgl. A. 437, 202 (1924).

Digitized by Google

$R — R$ in das feste krystallisierte[1]) $R—$ gewonnen werden kann. Damit kommen, was Dimroth[2]) bei der Betrachtung anderer Beispiele betont hat, unkontrollierbare Einflüsse der Gitterenergien in das Resultat hinein, die die hier in erster Linie anzustrebende *Vergleichbarkeit* der Untersuchungsergebnisse verschiedener Substanzen stören würde.

Die Dissoziationskonstanten sind daher als Charakteristika des Dissoziationsbestrebens aufzugeben.

Die Festigkeit der gegenseitigen Bindung zweier Reste ist dagegen genau definiert durch die Arbeit, die zu ihrer Trennung aufzuwenden ist. Diese an sich selbstverständliche, aber von vielen Organikern nicht genügend gewürdigte Tatsache ist in ihrer Anwendung auf die vorliegenden Probleme u. W. zuerst von St. Goldschmidt — Festschrift zur Jahrhundertfeier der Technischen Hochschule Karlsruhe, 1925 — klar ausgesprochen worden. Sie sollte man von jedem dissoziierenden Körper kennen, wenn man nach Zusammenhängen zwischen Dissoziationsvermögen und Konstitution sucht.

Die *Dissoziationsarbeit* ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten im gasförmigen Zustand auf Grund der Beziehung:

$$- D_{\text{Gas}} = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{K_{2(\text{Gas})}}{K_{1(\text{Gas})}} \cdot \qquad (2)$$

Da sich alle bisher untersuchten dissoziationsfähigen organischen Substanzen nicht unzersetzt vergasen lassen, ist eine Bestimmung dieser Dissoziationswärme unmöglich.

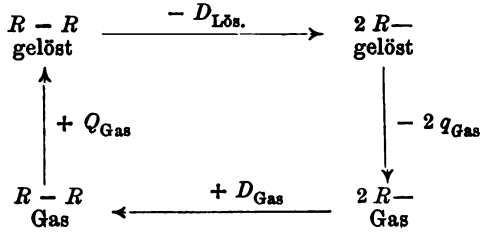
Bestimmen läßt sich dagegen in analoger Weise die Dissoziationswärme in Lösungen $D_{\text{Lös.}}$. Eine Ausschaltung des Lösungsmittels ist daher auch bei Bestimmung der Dissoziationswärme nicht möglich, und wir müssen uns fragen, welche Komplikationen durch die Gegenwart des Lösungsmittels hervorgerufen werden können.

[1]) Wir können uns sehr wohl denken, daß unter besonderen Bedingungen (z. B. hohem Druck, vgl. die folgende Arbeit), Molekülgitter der Radikale möglich sind, in denen eine Absättigung der „freien" Valenz nicht stattfindet.

[2]) A. 438, 84, 85 (1924).

Digitized by Google

Um diese Frage zu prüfen, denken wir uns den durch folgendes Schema dargestellten Kreisprozeß durchgeführt.



$D_{Lös.}$ = Dissoziationswärme in Lösung.
D_{Gas} = „ im Dampfzustand.
q_{Gas} = Lösungswärme des Radikaldampfes.
Q_{Gas} = „ „ Äthandampfes.

1. Wir lassen $R - R$ in Lösung völlig dissoziieren. Energieaufwand $- D_{Lös.}$

2. Wir denken uns das gelöste Radikal vom Lösungsmittel abgetrennt und in den Dampfzustand übergeführt. Wir werden hierzu die doppelte Lösungswärme des Radikalgases $- 2 q_{Gas}$ brauchen.

3. Anschließend denken wir uns das Radikalgas assoziiert zum gasförmigen Dimeren. Hierbei gewinnen wir die Dissoziationswärme $+ D_{Gas}$.

4. Schließlich lösen wir dieses Gas wieder im Lösungsmittel auf. Energiegewinn $+ Q_{Gas}$.

Hieraus ergibt sich:

$$- D_{Lös.} - 2 q_{Gas} + D_{Gas} + Q_{Gas} = 0$$

oder:

$$D_{Lös.} = D_{Gas} + Q_{Gas} - 2 q_{Gas}. \qquad (2)$$

Die beiden letzten Glieder der rechten Seite lassen sich weiter zerlegen. Sie sind Lösungswärmen von Gasen in Flüssigkeiten. Sie setzen sich zusammen aus *Kondensationswärmen* (A und a) und *Lösungswärmen* der *flüssigen* Phasen in dem organischen Lösungsmittel ($Q_{fl.}$ und $q_{fl.}$). Führt man diese Betrachtung ein, so geht (2) über in

$$D_{Lös.} = D_{Gas} + A - 2a + Q_{fl.} - 2 q_{fl.}. \qquad (3)$$

Die in Lösungen bestimmte Dissoziationswärme setzt sich also aus einem vom Lösungsmittel unabhängigen Anteil (Summanden 1—3) und einem vom Lösungsmittel ab-

Digitized by Google

hängigen Anteil $+ Q_{fl.} - 2q_{fl.}$ zusammen. Wir vermuten, daß dieser vom Lösungsmittel abhängige Teil von $D_{Lös.}$ im allgemeinen nicht sehr bedeutend sein dürfte. Er ist von der Größenordnung der beim Vermischen indifferenter organischer Flüssigkeiten auftretenden Wärmeeffekte. Wie groß diese im Durchschnitt sind, wird zurzeit in einer gesonderten Arbeit festgestellt. Qualitativ läßt sich schon jetzt etwa voraussagen, daß bei größeren Werten der Dissoziationswärmen die prozentualen Abweichungen der in verschiedenen Lösungsmitteln gewonnenen Werte relativ klein bleiben werden. Dagegen sind starke prozentuale Abweichungen zu erwarten, wenn es sich um Substanzen mit sehr kleinen Dissoziationswärmen handelt.

Es ist daher zu hoffen, daß der Einfluß des Lösungsmittels wenigstens in einem gewissen Gebiet bestimmbarer Dissoziationswärmen innerhalb eines gewissen Umfanges ausgeschaltet werden kann.

Erst nach ausführlicher experimenteller Bearbeitung dieses Problems wird man nach eventuellen Zusammenhängen zwischen Dissoziationswärmen und Konstitution der untersuchten Körper suchen dürfen. Man wird sich dann mit der Frage zu beschäftigen haben, wie weit bei Untersuchung verschiedener dissoziierender Körper die in Lösungen gemessenen Dissoziationswärmen wenigstens hinsichtlich der Reihenfolge mit denen im Gaszustande übereinstimmen. Die Diskussion dieses Problems, das mit der Frage nach der Größe und Konstitutionsabhängigkeit des Ausdrucks $A - 2a$ eng zusammenhängt, ist so lange gegenstandslos, als nicht die Kardinalfrage nach der Größe des Lösungsmitteleinflusses an Hand eines umfangreichen experimentellen Materials beantwortet werden kann.[1])

---

[1]) In erster Annäherung wird man auch $A - 2a = 0$ setzen dürfen, wenn man die molekulare Verdampfungswärme hier als streng additiv betrachtet. — Die Frage nach der Größenordnung des Unterschieds von D_{Gas} und $D_{Lös.}$ ist im Falle des Gleichgewichts

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

nachzuprüfen. Wir beabsichtigen, diese Prüfung durchzuführen.

Digitized by Google

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die experimentellen Grundlagen von Messungen dieser Art, sowie einige erste Ergebnisse.

Prinzip der Messung der Dissoziationskonstanten.

Entsprechend dem Arbeitsgebiet des einen von uns, haben wir als Versuchsobjekte in erster Linie vielfach substituierte *Äthane* herangezogen. Eine — zunächst beabsichtigte — Übertragung der Untersuchung auf dissoziierende Substanzen mit anderen Zentralatomen unterblieb, als wir nach Beginn unserer Versuchsreihen Kenntnis erhielten von gleich gerichteten Arbeiten von St. Goldschmidt[1]), in denen diese Substanzen untersucht werden.

Bevor man an die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten herangehen kann, muß man diese Konstanten selbst exakt messen können. Die üblichen osmotischen Methoden sind ungenau, zudem ist man bei ihnen an bestimmte Lösungen und bestimmte Fixpunkte — Schmelz- oder Siedepunkt — gebunden. Es war nötig, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem man die Dissoziationskonstanten in jedem beliebigen Lösungsmittel bei jeder beliebigen Temperatur messen kann.

Das Grundprinzip eines solchen ist leicht anzugeben. In den Lösungen der dissoziierenden *Äthane* gilt bekanntlich das Beersche Gesetz nicht. Mißt man die Abhängigkeit der molekularen Extinktionskoeffizienten ε_v von der Verdünnung, so kann man ε_∞ durch Extrapolation finden. Es ist dann der Dissoziationsgrad $\alpha = \varepsilon_v/\varepsilon_\infty$ analog dem Ausdruck für den elektrolytischen Dissoziationsgrad der klassischen Dissoziationstheorie $\alpha = \mu_v/\mu_\infty$.

Im übrigen muß für die Lösungen dissoziierender *Äthane* das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz (4) gelten.

$$K = \frac{4\,\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} \qquad (4)$$

(v = Volum, in dem 1 Mol *Äthan* gelöst ist).

Die Durchführung der geplanten Untersuchung lief

[1]) B. 61, 1858 (1928).

Digitized by Google

dann einfach auf das Problem hinaus, einen Apparat zu konstruieren, in dem man unter absolutem Luftausschluß die Lösung der Äthane herstellen, verdünnen und die Extinktionskoeffizienten messen konnte. Wie im Versuchsteil auseinandergesetzt wird, ist dies durchaus möglich.

Die Extinktionen wurden lediglich im sichtbaren Spektralbereich gemessen, da wir von vornherein vermuteten, daß die charakteristischen Absorptionsbanden der freien organischen Radikale stets in diesem Gebiet liegen würden. Inzwischen ist diese Vermutung durch die Ergebnisse von St. Goldschmidt und F. Graef[1]) bestätigt worden. Sie fanden, daß die Extinktionskurven eines *Hydrazyls* und des zugehörigen *Hydrazins* im Ultravioletten sehr nahe zusammenfallen, während sie im sichtbaren Spektrum weit divergieren. Die Beschränkung der Untersuchung auf das sichtbare Gebiet brachte die Annehmlichkeit mit sich, daß man mit dem sehr bequemen Spektral-photometer von König und Martens arbeiten und auf die Anwendung der diffizileren photographischen Extinktionsmessung vorläufig[2]) verzichten konnte.

Der Zustand der Triaryl-methyle in Lösungen.

Die Voraussetzung für das Gelingen einer Untersuchung der eben skizzierten Art ist, daß sich die dissoziierenden *Äthane*, in einigermaßen verdünnten Lösungen, wenigstens *normal*, entsprechend den Forderungen der Lehre vom chemischen Gleichgewicht verhalten. Diese Grundbedingung konnte man nach den bisherigen Ergebnissen der Erforschung von Lösungen dieser Substanzen keineswegs als ohne weiteres erfüllt ansehen.

In einer Reihe von Fällen errechnen sich aus den osmotisch gefundenen Dissoziationsgraden einigermaßen übereinstimmende Dissoziationskonstanten, in anderen dagegen

---

[1]) B. **61**, 1863 (1928).

[2]) Die Verwendung der *photographischen* oder *photoelektrischen* Methode wird von uns jedoch in solchen Fällen in Erwägung gezogen, in denen die charakteristische Absorption im visuell schlecht zu behandelnden dunklen Blau und Violett liegt.

Digitized by Google

scheinen diese Konstanten von der Verdünnung stark abhängig zu sein.[1]) Zudem glauben Gomberg und Sullivan[2]) an Lösungen des *Diphenyl-β-naphtyl-methyls* festgestellt zu haben, daß die Änderungen des osmotisch gefundenen Dissoziationsgrades und die Änderungen der Farbintensität, die beim Verdünnen, sowie beim Wechsel der Temperatur eintreten, *nicht parallel* verlaufen, sondern voneinander unabhängig sind. Sie schließen hieraus, daß in den Lösungen zum wenigsten *dieses* Radikals kompliziertere Verhältnisse vorliegen, als man im allgemeinen annimmt. Sie glauben, daß *Triarylmethyle* in zwei *tautomeren Formen* existieren könnten, einer farblosen (monomolekularen, vom *Äthan* verschiedenen), und einer gefärbten (chinoiden?). Die oben angedeutete Erscheinung erklären sie damit, daß durch Verdünnung und Temperaturänderung nicht nur das Dissoziationsgleichgewicht, sondern, davon unabhängig, auch das Verhältnis der Tautomeren verschoben würde.

Wir wollen hier von einer Diskussion der Versuche von Gomberg und Sullivan absehen, auch verzichten auf eine Erörterung der Frage nach der Wahrscheinlichkeit oder Unwahrscheinlichkeit ihrer Annahme. Wir wollen lediglich prinzipiell darlegen, welche Komplikationen mit Einschluß der von Gomberg und Sullivan vermuteten überhaupt auftreten können und prüfen, wie sie sich im Ergebnis der Experimente, speziell der Extinktionsmessungen, auswirken müssen.

1. Es ist bekannt, daß ein Isomeriegleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ von der Verdünnung unabhängig, ein *Dissoziationsgleichgewicht* $R - R \rightleftharpoons 2R-$ davon abhängig sein muß. Diese ideale Forderung braucht durchaus nicht stets erfüllt zu sein. Die bekannteste Ausnahme bilden die *Keto-Enol*-desmotropen. Hier hat K. H. Meyer festgestellt, daß das Gleichgewicht der beiden Formen selbst bis zu hohen Verdünnungsgraden von der Konzentration abhängig sein kann.

---

[1]) Vgl. die einschlägigen Kapitel in Walden, Chemie der freien Radikale. Leipzig, 1924.

[2]) Am. Soc. **44**, 1810 (1922).

Digitized by Google

Der Effekt ist zu erklären als van't Hoff-Dimrothscher Einfluß des Lösungsmittels: die wechselnden Mengen gelöster Substanz verändern den Charakter des Lösungsmittels.

Dieser Anomalie bei Isomeriegleichgewichten würde es entsprechen, wenn Dissoziationsgleichgewichte Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz (4) zeigten. Solche wären also gut denkbar und den angeführten bekannten Erscheinungen auf anderen Gebieten der organischen Chemie analog.

2. Abweichungen vom Ostwaldschen Verdünnungsgesetz (4) können aber auch in anderer Weise zustande kommen. Handelt es sich im Sinne von Gomberg und Sullivan um folgendes doppelte Gleichgewicht:

$$\underset{\text{(farblos)}}{R-R} \rightleftharpoons \underset{\text{(farbig)}}{2R-} \rightleftharpoons \underset{\text{(farblos)}}{2R'-},$$

so muß theoretisch das genannte Verdünnungsgesetz gelten, da das Isomeriegleichgewicht rechts von der Verdünnung unabhängig sein sollte. Es wird aber nicht gelten, wenn bei diesen Tautomeren dieselben Verhältnisse wie bei den *Keto-Enol*-desmotropen vorliegen.

3. Die Verhältnisse können sich schließlich sehr komplizieren, wenn die unter 1. und 2. diskutierten Anomalitäten gleichzeitig auftreten.

Hieraus ergibt sich folgendes: Gilt in den Lösungen eines *Äthans* das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz, so ist Komplikation 1 und damit auch 3 ausgeschlossen. Ein Tautomeriegleichgewicht zweier Formen des Radikals kann auch dann noch vorliegen, aber dieses Gleichgewicht muß, der Theorie entsprechend, von der Verdünnung unabhängig sein.

Soweit wir bisher dissoziierende Äthane untersucht haben, — sehr umfangreich sind unsere Messungen noch nicht — haben wir die scharfe Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes festgestellt. Das gilt insbesondere auch für die Lösungen des *Diphenyl-β-naphthyl-methyls* in *Cyclohexan*, die nach Gomberg und Sullivan die größte

Digitized by Google

Unstimmigkeit zwischen Farbe der Lösung und osmotisch festzustellendem Dissoziationsgrad zeigen sollen. Folgende Zusammenstellungen belegen dies:

Hexaphenyläthan — $(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$ — in Benzol bei + 20°.

v	12,5	98	885	8410	25760	76600 l
K	4,32	4,17	4,04	3,92	4,07	$4{,}11 \cdot 10^{-4}$

Mittel $4{,}1 \cdot 10^{-4}$

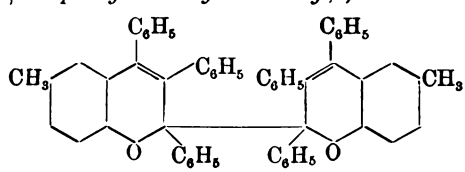
Maximale Abweichung vom Mittel ± 5 Proc.

Tetraphenyl-di-β-naphtyl-äthan $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_{10}H_7\\ (\beta)\end{matrix}$ C—C $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_{10}H_7\\ (\beta)\end{matrix}$ in *Cyclohexan* bei + 20°.

Relatives*) v (l)	1	2,99	9,25	28,4	88,5
Relatives K	3,1	3,1	3,36	3,28	$3{,}1 \cdot 10^{-1}$

*) Hier unterblieb zunächst die Konzentrationsbestimmung. Es wurde daher willkürlich das Anfangsvolum = 1 gesetzt. Zur Prüfung des Verdünnungsgesetzes genügt dies. Das Anfangsvolum dürfte der Größenordnung nach etwa 100 betragen haben. Dann wären die relativen Konstanten mit etwa 10^{-2} zu multiplizieren.

Bis-(2,3,4-triphenyl-6-methyl-chromenyl) [1])



in *Benzol* bei + 25°.

v (l)	222	662	2007	6220	18800	56700	407	1270	3780*)
K	1,00	1,00	1,04	0,96	0,98	1,00	1,1	1,15	$1{,}10 \cdot 10^{-3}$

*) Unabhängige Kontrollmessung.

Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gilt also mit einer bemerkenswerten Genauigkeit über ein sehr großes Verdünnungsintervall.[2]) (Äußerste Verdünnungsverhältnisse

[1]) A. 448, 249 (1926).

[2]) Für ein Gleichgewicht *Peroxyd* ⇌ *2 Aroxyl* haben kürzlich St. Goldschmidt und Graef (a. a. O., S. 1867) die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes durch Extinktionsmessungen bewiesen. Ihre Versuche erstrecken sich aber nur über einen Verdünnungsbereich von etwa 1 : 3. — Auf colorimetrischem Wege und nach bestimmten analytischen Verfahren hat außerdem der erste der ge-

Digitized by Google

bei den drei Versuchsreihen 1:6100, 1:88,5, 1:256.) Besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß die Dissoziationskonstante des *Hexaphenyläthans* in der sehr konzentrierten, etwa 4-proc. Lösung ($v = 12{,}5$) der Konstanten in der auf das 6100fache verdünnten (0,00065-proc.) innerhalb der Fehlergrenze gleich ist. Es ist anzunehmen, daß sich alle übrigen dissoziierenden Äthane ähnlich verhalten werden.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die hypothetischen Tautomeriegleichgewichte von Gomberg und Sullivan, sofern sie überhaupt existieren, von der Verdünnung in normaler Weise unabhängig sein müssen. Gerade also die von den beiden Autoren beobachteten experimentellen Effekte, die zur Aufstellung ihrer Hypothese führten, können durch die Annahme der Tautomerie nicht erklärt werden. Wir vermuten, daß es sich hier um systematische Fehler der osmotischen Methoden handelt, doch erkennen wir an, daß unser Versuchsmaterial trotz der Eindeutigkeit und Sicherheit seiner Aussagen in den untersuchten Fällen noch verhältnismäßig wenig umfangreich ist, so daß eine Verbreiterung der Experimente erwünscht ist.

Wird hiermit die genannte Hypothese an sich schon ziemlich gegenstandslos, so ist sie doch lediglich durch die Bestätigung der Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes nicht definitiv nachzuprüfen.

Die Frage läßt sich aber in folgender Weise zur Entscheidung bringen. Die Lage der Gomberg-Sullivanschen Tautomeriegleichgewichte sollte nach van't Hoff-Dimroth vom *Lösungsmittel* abhängig sein. Wenn man daher die Extinktionskurven (ε_∞) eines Radikals in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt, so müßten diese ein Bild nach Fig. 1 ergeben: ähnliche Kurven von verschiedener Höhe, da ja eins der Tautomeren farblos sein soll. Ist dagegen die Tautomerie nicht vorhanden, so sollten die Kurven identisch sein.

---

nannten Autoren früher ebenfalls innerhalb eines ziemlich engen Verdünnungsbereichs die Gültigkeit dieses Gesetzes für dissoziierende *Tetraxane* nachgewiesen. Vgl. A. **437**, 194 (1924).

Digitized by Google

In dieser völligen Klarheit läßt sich der Entscheid leider nicht führen, da die Extinktionskurven gefärbter, organischer Substanzen vom Lösungsmittel abhängig sind. Diese Abhängigkeit besteht jedoch im allgemeinen in einer

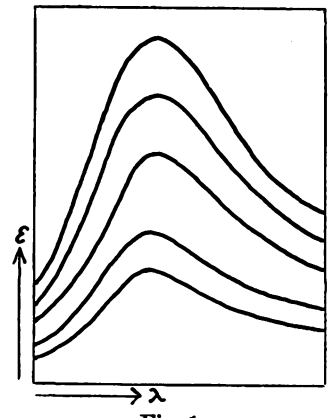


Fig. 1.

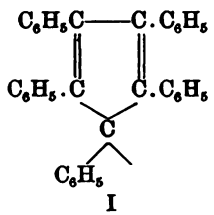
Verschiebung der Maxima, auch in einer Verengerung oder Verbreiterung der Banden. Die Höhe der Kurven im Maximum ist im allgemeinen etwa gleich, relativ kleine Abweichungen kommen vor.[1])

Das Vorhandensein der Gomberg-Sullivanschen Tautomeren ist daher zu leugnen, wenn sich die Kurven der Extinktion der Radikale in verschiedenen Lösungsmitteln nicht anders unterscheiden, als die Extinktionskurven anderer, gefärbter organischer Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln im allgemeinen auch. Es kommt hiermit in den Entscheid zwar ein gewisses unbestimmtes, gefühlsmäßiges Moment hinein. Es wird vielleicht Grenzfälle geben, in denen ein definitives Resultat nicht zu erzielen ist. Im allgemeinen aber, glauben wir, wird in der angedeuteten Weise ein Entscheid möglich sein.

[1]) Unter besonderen Bedingungen, die in der vorliegenden Arbeit offenbar nicht gegeben sind, können auch erhebliche Veränderungen der Höhe der Kurven vorkommen. Vgl. G. Scheibe, B. 60, 1408 (1927).

Digitized by Google

Unsere Versuche in dieser Richtung erstrecken sich einstweilen nur auf das *Pentaphenyl-cyclopentadienyl*[1]) (I), also nicht auf die speziell von Gomberg und Sullivan untersuchte, oben erwähnte Substanz. Es geschah dies deshalb, weil dieses Radikal sich stets völlig monomolekular löst, seine wahre Extinktion also ohne jeden zeitraubenden Verdünnungsversuch direkt meßbar ist. Es ist selbstverständlich, daß wir diese Untersuchung noch auf andere Objekte übertragen.



I

Die Extinktionskurven dieses Radikals in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt Fig. 2. Es wurde lediglich die Hauptabsorptionsbande im sichtbaren Gebiet gemessen, die mit einem Maximum in der Gegend

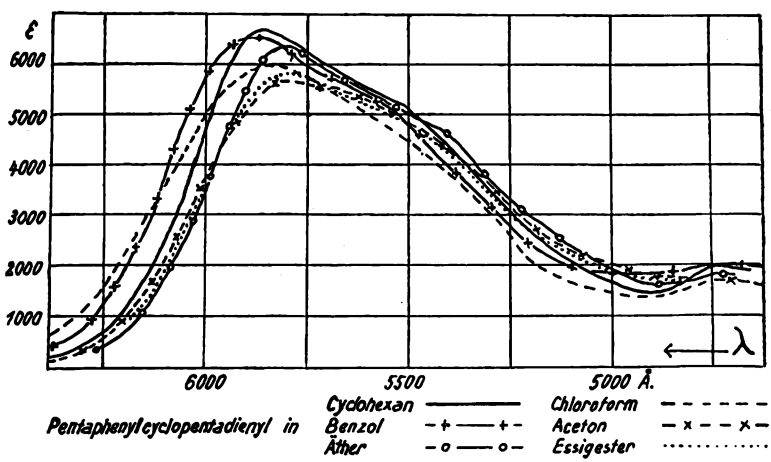


Fig. 2.

5800—5900 A sich etwa von 4900 Å bis 6500 Å erstreckt. Ein weiteres kleines, mit unserer Methodik schlecht zu vermessendes Maximum liegt bei etwa 4750 Å. Unter den gezeichneten 6 Kurven kann man deutlich zwei Gruppen unterscheiden. Die eine Gruppe (die völlig oder fast völlig ausgezogenen Kurven) umfaßt die Lösungen in *Cyclohexan*, *Benzol* und *Äther*. Ihre Maxima liegen relativ wenig auseinander (ε_{max} 6360—6720, Abweichung vom Mittel ± 3 Proc.). Die Extinktionsmaxima der Lösungen der zweiten Gruppe (die unterbrochen gezeich-

[1]) A. 445, 266 (1925).

Digitized by Google

neten Kurven) — Lösungen in *Aceton*, *Essigester*, *Chloroform* — sind zwar auch voneinander nicht sehr verschieden (ε_{max} = 5680—6000), aber merklich niedriger, als die der ersten Gruppe. Man könnte hier an das Vorliegen einer Tautomerie denken, wenn nicht sehr gewichtige Gründe dafür sprächen, daß alle Extinktionen der zweiten Gruppe etwas zu niedrig gefunden wurden. Während nämlich das *Pentaphenyl-cyclopentadienyl* in den indifferenten Lösungsmitteln *Cyclohexan*, *Benzol* und *Äther* völlig lichtbeständig ist, ist es in allen Lösungsmitteln, die irgendwie aufgelockerten Wasserstoff enthalten, *ausgesprochen lichtempfindlich*. Sämtliche lösenden Medien der Gruppe 2 weisen derartige Wasserstoffatome auf, auch das *Chloroform*, das sich bekanntlich unter dem Einfluß von Alkalien nach Art der Aldolkondensation mit gewissen Aldehyden und Ketonen verkuppeln kann. Berücksichtigt man dies, so wird man geneigt sein, in den kleinen Verschiedenheiten der Kurven lediglich den wechselnden Einfluß des Lösungsmittels zu sehen, und man wird dies um so eher tun können, als dieser Lösungsmitteleinfluß bei einem ähnlich gebauten Vergleichskörper ohne Radikaleigenschaften eher noch stärker zu beobachten ist. Fig. 3 zeigt die Extinktionskurven des *Tetraphenyl-cyclopentadienons* in

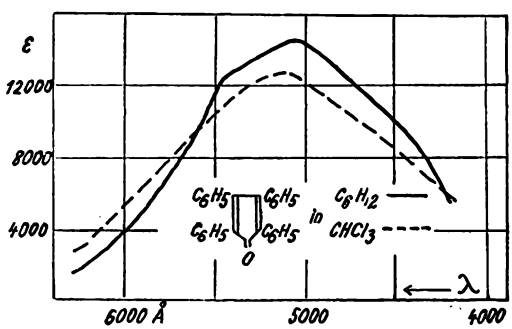


Fig. 3.

Cyclohexan und *Chloroform*, also in zwei Lösungsmitteln, in denen die Kurven des analogen Radikals erheblich verschieden waren. Die Differenzen der Lagen der Extinktionsmaxima betragen 14 Proc. der Gesamthöhe. Beim *Pentaphenyl-cyclopentadienyl* ist die entsprechende Differenz 10 Proc., wobei der durch die Lichtempfindlichkeit des Radikals in Chloroform bedingte Fehler noch nicht einmal berücksichtigt ist. Er würde die Differenz noch weiter verkleinern.

Wir können daher feststellen, daß sich aus unseren bisherigen Ergebnissen keinerlei Anhaltspunkte für die Existenz einer besonderen Tautomerie der *Triaryl-methyle* ergeben haben. Wir glauben, daß an diesem Resultat auch

Digitized by Google

eine Verbreiterung des Beweismaterials, die wir planen, nichts mehr ändern wird.[1])

Die Dissoziationswärme des Hexaphenyl-äthans.

Die bisher besprochene Ausschaltung der möglichen Komplikationen setzt uns in die Lage, dem Hauptproblem, der Bestimmung der Dissoziationswärmen, näher zu treten. Wir haben nur noch nötig, die Dissoziationskonstanten bei verschiedenen Temperaturen festzulegen. Völlig einwandfrei wird dies durch Verdünnungsversuche der besprochenen Art geschehen müssen, die jedoch zeitraubend sind. Da es uns zunächst vor allem darauf ankam, einen Begriff von der Größenordnung der in Frage stehenden Energien, sowie eine erste Nachprüfung unserer Vorstellung vom Einfluß des Lösungsmittels auf die Dissoziationswärmen zu gewinnen, haben wir ein anderes Verfahren angewandt, das zwar weniger genau, aber rascher arbeitet.

Kennt man einmal aus einem Verdünnungsversuch die Größe von ε_∞, so ist der Dissoziationsgrad im gleichen Lösungsmittel bei jeder beliebigen anderen Temperatur zu berechnen, wenn man ε_v bestimmt. Voraussetzung ist, daß keine störende Tautomerie existiert, die durch Temperaturänderung ebenfalls beeinflußt wird. Deshalb waren deren oben besprochene Ausschaltung unbedingt nötig. Grundbedingung ist aber weiter, daß die Gestalt der Extinktionskurven selbst mit der Temperatur keine Änderung erfährt. Eine Verschiebung der Kurven innerhalb des Spektrums schadet nichts, wenn man prinzipiell nur im Extinktionsmaximum mißt, was wir getan haben. Dagegen würde eine Veränderung der maximalen Höhe der Extinktion mit der Temperatur Fehler verursachen, da man ihren Einfluß ohne Verdünnungsversuche nicht eliminieren kann.

---

[1]) Bei den *Chromenylradikalen* deuten dagegen die spektroskopischen Befunde auf das Vorliegen einer Tautomerie im Sinne einer Verschiebung der freien Valenz von 2 nach 4 hin, da diese im allgemeinen tiefgrünen Radikale in manchen Lösungsmitteln gelb erscheinen. Wir werden hierüber demnächst berichten.

Digitized by Google

Tatsächlich ist nun eine derartige Abhängigkeit der Extinktionskurven von der Temperatur vorhanden, die beim *Pentaphenyl-cyclopentadienyl*, wo sie sich ohne weiteres bestimmen läßt, durch die Kurven der Fig. 4 wiedergegeben wird. Mit steigender Temperatur sinkt das Maximum, und zwar macht die Verschiebung im gewöhnlichen Temperaturbereich etwa 2—3 Proc. für 10° Temperaturdifferenz aus, wobei natürlich die durch die Wärmeausdehnung des Lösungsmittels bedingte Korrektion schon berücksichtigt ist.

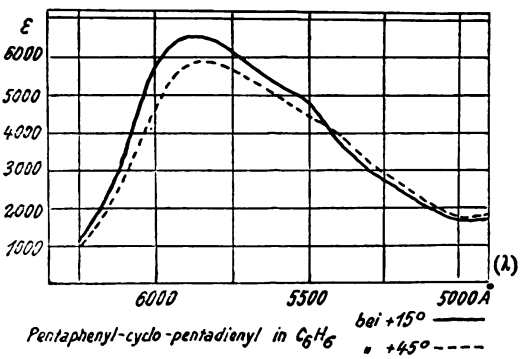


Fig. 4.

Bei den im folgenden wiedergegebenen Werten der Dissoziationswärme des *Hexaphenyl-äthans* kann dieser sekundäre Einfluß der Temperaturänderung nicht allzusehr ins Gewicht fallen, da die zur Beobachtung gelangten Verschiebungen der Extinktionen mit der Temperatur von ganz anderer Größenordnung sind. Überschlagungsrechnungen zeigen, daß die endgültigen, später in völlig einwandfreier Weise zu bestimmenden Energiebeträge um etwa 1 Cal. höher anzusetzen sein werden, wenn der Einfluß der Temperatur auf die Extinktion etwa derselbe ist, wie beim *Cyclopentadien*derivat.

Wir finden auf diese Weise die fragliche *Dissoziationswärme in Benzol als Lösungsmittel zu — 11,3 ± 1 Cal.*

Zur Bestimmung der Dissoziationswärme in anderen Lösungsmitteln haben wir ebenfalls zunächst ein rasch arbeitendes Annäherungsverfahren benutzt, das den Ver-

Digitized by Google

dünnungsversuch vermeidet. Mißt man in einem beliebigen Lösungsmittel Konzentration und Extinktion, so läßt sich der Dissoziationsgrad berechnen, wenn man für dieses Lösungsmittel ε_∞ im Extinktionsmaximum gleich dem in Benzol exakt ermittelten Wert setzt. Der Vergleich der Extinktionskurven des *Pentaphenyl-cyclopentadienyls* in verschiedenen Lösungsmitteln (Fig. 2) lehrt, daß man dies mit merklicher Annäherung an die Wahrheit wird tun dürfen. Etwaige Fehler bleiben gering, solange man mit konz. Lösungen und dementsprechend *kleinen* Dissoziationsgraden arbeitet, da im Grenzfall, bei *sehr kleinem* Umfang des Zerfalls, eine absolute Bestimmung der Dissoziationskonstanten überhaupt nicht mehr nötig wäre, und man einfach $K_2 : K_1 = \alpha_2^2 : \alpha_1^2 = \varepsilon_2^2 : \varepsilon_1^2$ setzen könnte.[1]) Hierdurch waren wir allerdings in der Wahl der Lösungsmittel auf solche beschränkt, in denen das *Hexaphenyl-äthan* relativ leicht lös-

Nr. (n)	Lösungsmittel	K_n*) . 10^4 bei + 20°	$K_n : K_1$	$-D_{\text{Lös.}}$ (Cal.)
1	*Propionitril*	1,2	1	11,1
2	*Benzoesäure-äthylester* .	1,67	1,4	12,0
3	*Acetophenon*	1,70	1,42	11,5
4	*Dioxan*	2,5	2,1	11,6
5	*Brombenzol*	3,7	3,1	11,5
6	*Äthylenbromid* . . .	3,9	3,25	11,4
7	*Benzol*	4,1	3,4	11,3
8	*Chloroform*	6,9	5,75	10,5
9	*Schwefelkohlenstoff* . .	19,2	16,0	11,0

*) Die absolute Genauigkeit dieser Konstanten außer der in Benzol ist natürlich bei der Art ihrer Berechnung nicht sehr groß. Hier sind spätere Korrekturen sicher zu erwarten. Am prinzipiellen Resultat ändert dies nichts.

[1]) Bei Substanzen von sehr geringer Dissoziationstendenz, wie man sie besonders in der Gruppe der *Bis-chromenyle* vorfindet, ist dies der einzige Weg zur Bestimmung der Dissoziationswärme, da die absolute Bestimmung der Dissoziationskonstanten in solchen Fällen auf experimentelle Schwierigkeiten stößt. (Herstellung sehr hoher Verdünnungsgrade, Notwendigkeit der Verwendung sehr großer Schichtdicken.)

Digitized by Google

lich ist. Trotzdem konnten wir eine genügende Variation der Lösungsmittel durchführen, um die uns in erster Linie interessierende Frage nach der Größe eines etwaigen Lösungsmitteleinflusses zu einer, wie wir glauben, klaren Entscheidung zu bringen.

In der Tabelle auf S. 179 sind unsere mit neun verschiedenen Lösungsmitteln erzielten Ergebnisse zusammengestellt. Die Reihenfolge ist die der Größe der Dissoziationskonstanten, die naturgemäß sehr stark wechseln.

Trotzdem sich die Dissoziationskonstanten in den Extremen im Verhältnis 1:16 (Spalte 4) ändern, bleiben die Dissoziationswärmen innerhalb der von uns auf etwa $\pm$ 0,5 — 1 Cal. geschätzten Fehler völlig gleich. Insbesondere ist auch ein allenfalls zu vermutender Zusammenhang zwischen beiden Größen hier keinesfalls nachzuweisen.

Die Dissoziationswärme ist eine innerhalb der Fehlergrenzen vom Lösungsmittel unabhängige, charakteristische Konstante des Hexaphenyl-äthans selbst. Sie beträgt im Mittel etwa 11,5 Cal.

Die entsprechende Größe beträgt bei der am längsten bekannten, freiwillig in Radikale zerfallenden Substanz, dem N_2O_4, im Gaszustande — 13 Cal. Die nahe Übereinstimmung der beiden Größen ist bemerkenswert.[1])

Die vorzügliche innere Übereinstimmung der obigen Zusammenstellung ist gleichzeitig ein Beweis für die Brauchbarkeit des von uns angewandten Annäherungsverfahrens, da eine derartige Übereinstimmung kaum denkbar wäre, wenn die von uns zur Vereinfachung der Untersuchung einstweilen vernachlässigten sekundären Einflüsse zu erheblichen Fehlern Anlaß gäben.

Unsere Untersuchung wird im Sinne des in dieser Arbeit entwickelten Programms fortgesetzt. Weiter wird zurzeit eine Übertragung unserer Methodik auf passende

[1]) Bei dissoziierenden organischen Substanzen kommen jedoch auch wesentlich andere Werte vor. So fand der eine von uns zusammen mit H. Lüttringhaus an einem sehr wenig dissoziierenden *Bis-chromenyl* — 18 Cal.

Digitized by Google

— experimentell übrigens viel einfacher zu handhabende — Molekülverbindungen durchgeführt. Auf diesem Gebiet wird vielleicht die Bestimmung der Energiewerte der Nebenvalenzbindungen zu einer Vertiefung unserer Kenntnis der Molekülverbindungen führen.

Nachschrift bei der Korrektur. Durch die Freundlichkeit von Hrn. St. Goldschmidt, Karlsruhe, ist mir seine in diesem Heft der Annalen gleichfalls erscheinende Arbeit über *Hydrazyle* schon vor der Veröffentlichung zugänglich gewesen. Wir sind uns offenbar beide darüber völlig einig, daß es heute besonders wichtig ist, *Dissoziationswärmen* von Substanzen vom Typ des *Hexaphenyl-äthans* zu messen. Unsere experimentellen Ergebnisse sind einstweilen hinsichtlich der Abhängigkeit dieser Größen vom Lösungsmittel schwer in Einklang zu bringen. Zur Deutung dieses Widerspruchs hätte ich schon heute Einiges zu der Arbeit von Goldschmidt und Bader zu sagen. Da aber die beiderseitige experimentelle Basis noch ziemlich dürftig ist, sehe ich hiervon ab und verschiebe die öffentliche Diskussion bis zum Vorliegen eines größeren Versuchsmaterials. K. Ziegler.

Beschreibung der Versuche.

Apparatur zur Messung der Extinktionskoeffizienten luftempfindlicher Substanzen.

Für die Durchführung unserer Messungen hat sich folgende Apparatur als außerordentlich zweckmäßig erwiesen (Fig. 5).

a und *b* sind zwei zylindrische Küvetten mit planparallelen, aufgeschmolzenen Endplatten von 20 bzw. 2,5 cm wirksamer Schichtdicke und 25 mm äußerer Weite.[1]) Ihr Inhalt ist durch Auswiegen genau bestimmt und zusammen mit einigen feingeteilten Kubikzentimetern in der Teilung t_1 festgelegt. Anschließend folgt nach oben die Kugel *e* mit der Teilung t_2, die wieder genau ausgewogen und so bemessen

[1]) Diese und alle übrigen noch zu erwähnenden derartigen Gefäße, auch die nicht ganz einfach herzustellenden vom 1 mm Schichtdicke, wurden nach unseren Angaben von der Firma F. Hellige, Freiburg i. Br. in ausgezeichneter Qualität geliefert.

Digitized by Google

ist, daß sie etwa das Doppelte des Raumes bis t_1 faßt. Die speziellen Maße eines unserer derartigen Apparate sind etwa 80 ccm bis t_1 und im ganzen etwa 240 ccm bis t_2. Die oberste Kugel f ist nicht mehr ausgemessen. Sie umfaßt etwa das $1^1/_2$fache des Gesamtinhalts bis t_2. An die Kugel wird je nach Bedarf ein etwa 10—15 mm weites Rohr R mit eingeschmolzenem Glasdorn d oder eine dritte Küvette

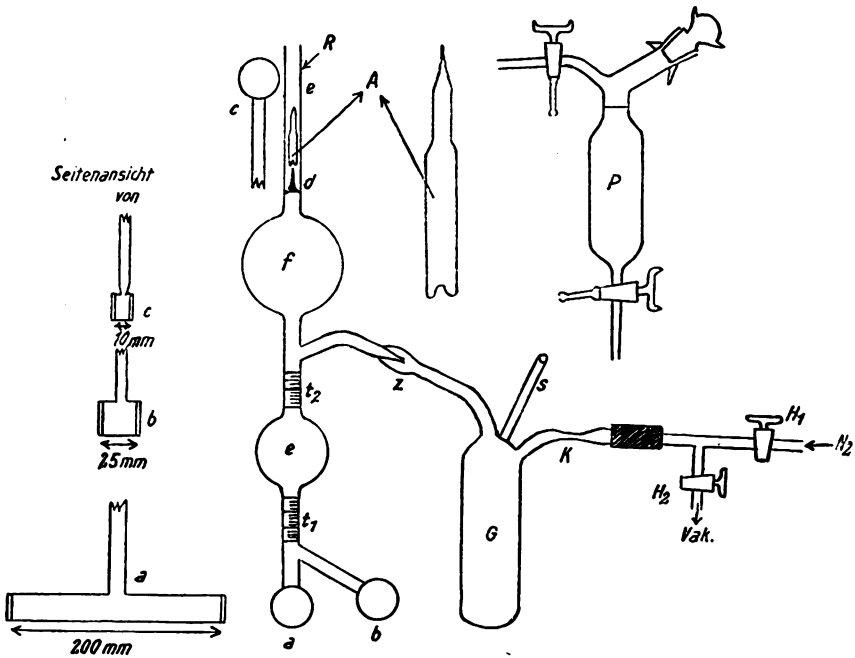


Fig. 5.

von 1 cm Schichtdicke (c) angesetzt. Über der Teilung t_2 führt eine seitliche Abzweigung mit Zwischenstück $\varkappa$ zu dem geräumigen zylindrischen Gefäß G. Es trägt das capillar verjüngte Rohr K und einen weiteren, um 90° versetzten, schräg aufwärts gerichteten Ansatz s.

Die Füllung gestaltet sich verschieden, je nach den Mengen verwandter Substanz oder je nach der Form, fest oder gelöst, in der die Substanz ursprünglich vorliegt.

Feste Substanzen wurden prinzipiell in Ampullen der Form A im äußersten Hochvakuum der Quecksilberdampfstrahlpumpe aufbewahrt. Unter diesen Bedingungen kann man wenigstens die von uns bisher geprüften Substanzen im Dunkeln einwandfrei wochenlang unverändert aufbewahren. Man schiebt die Ampullen vorsichtig in R bis zum Dorn d ein und schmilzt R zu. Dann evakuiert man den Apparat mit

Digitized by Google

einer guten Ölpumpe von *s* aus, läßt von *K* aus reinen Stickstoff einströmen und wiederholt diese Operation einige Male. Jetzt füllt man mittels eines passenden Trichters unter Gegenleiten von Stickstoff durch *s* das Lösungsmittel ein. Dieses ist zuvor im Stickstoffstrom, wenn angängig von *Benzophenon-natrium*, abdestilliert und in der Pipette *P* unter Stickstoff aufbewahrt worden. Die Pipette faßt bis zur Marke ein dem Volum des Hauptapparates bis t_2 gleiches Volum. Sie ist mit Dreiweghähnen versehen, die es gestatten, alle Ansätze mit Stickstoff auszuspülen.

Man schmilzt jetzt *s* zu, läßt die Apparatur unter Stickstoffüberdruck stehen und kühlt das Lösungsmittel in *G* mit einer guten Kältemischung aus Äther und fester Kohlensäure. Zum Schluß schließt man die Stickstoffzuführung und evakuiert von H_2 aus bis zum höchsten, mit der Ölpumpe praktisch erreichbaren Vakuum. (Je nach dem Dampfdruck des Lösungsmittels bei $-80°$ verschieden. Im allgemeinen wird der Druck bei unseren Versuchen einige $^1/_{10}$ mm betragen haben.) Dann schmilzt man bei *K* ab.

Nach dem Auftauen des Lösungsmittels zertrümmert man durch kräftiges Schütteln des Apparates die Ampulle mit der Substanz, gießt die Flüssigkeit in den linken Teil des Apparates über und stellt durch mehrfaches Hin- und Herneigen die Lösung her.

Handelt es sich darum, sehr kleine Substanzmengen (einige Milligramm), einwandfrei in Lösung zu bekommen, so genügt die angegebene Methode des Luftausschlusses nicht mehr, da beispielsweise 1 mg des *Pentaphenyl-cyclopentadienyls* schon von 25 cmm Sauerstoff völlig zerstört wird, und deshalb schon die geringsten, nur sehr schwer auszuschließenden Sauerstoffspuren, die an den Glaswänden okkludiert sind, sehr erhebliche Fehler veranlassen können. In solchen Fällen gibt man in das Gefäß *G* vor dem Einfüllen des Lösungsmittels eine kleine Quantität des Radikals, so daß man nach dem Abschmelzen des ganzen Apparates hier eine Lösung des Radikals hat, mit der man zunächst sehr sorgfältig die ganze Apparatur ausspült. Dann gießt man die Lösung möglichst vollständig nach *G* zurück, destilliert durch Erwärmen von *G* und Kühlen der Kugel *f* durch fließendes Wasser einen Teil des Lösungsmittels nach links herüber, gießt wieder nach *G* zurück und wäscht in dieser Weise die linke Hälfte des Apparates völlig aus. Jetzt führt man das Lösungsmittel durch Destillation völlig nach links über, so daß sich in *G* nur noch das feste, zur Reinigung verwandte Radikal befindet, und zertrümmert die Ampulle mit der abgewogenen Substanzprobe.

Fertige Lösungen von Radikalen gibt man nach dem Anfüllen des Apparates mit Stickstoff direkt durch *s* zu, ebenso kleinere Mengen sehr konz. Lösungen, in denen man in vielen Fällen sehr zweckmäßig die Radikale aufbewahrt, nachdem man vorher eine entsprechende Quantität des Lösungsmittels eingefüllt hat. In diesen Fällen ersetzt man das Rohr *R* durch die Küvette *C*, um möglichst schon in der

Digitized by Google

konzentriertesten Anfangslösung die Extinktionsmaxima vermessen zu können.

Die Verwendung des Apparates ergibt sich von selbst. 1. Messen der Extinktionen. 2. Übergießen des Inhalts der Kugel *e* bis zur Teilung t_1 nach *G*. 3. Zurückdestillieren des Lösungsmittels. 4. Mischen durch Eingießen des ganzen Inhalts nach *f* und Schütteln. 5. Aufrechtstellen des Apparates, Ablesen der genauen Menge der Lösung, Messen der Extinktion usw. Aus dem Verhältnis der Volumina nach dem Ausgießen und Zurückdestillieren ergibt sich das Verdünnungsverhältnis. Es betrug bei jeder Operation entsprechend der Dimensionierung unseres Apparates etwa 1:3. Wesentlich kleinere Verhältnisse halten wir wegen der Möglichkeit größerer Fehler durch Haftenbleiben von Lösung an den Wänden usw. für nicht zweckmäßig. Auch würden sich die Dimensionen zu sehr vergrößern.

Bei der Durchführung der Destillationen muß man, namentlich zum Schluß, wenn die Lösung links schon sehr verdünnt ist, äußerst vorsichtig sein. Auch ohne daß größere Mengen der konz. Lösung aus *G* grob nach links überspritzen, genügt der feine Hauch geplatzter Blasen, wie er bei jeder deutlichen Destillation entsteht, um merkliche Fehler zu verursachen. Man destilliert daher zum Schluß nur so, daß man den Apparat unter Einhaltung einer nicht zu großen Temperaturdifferenz zwischen rechts und links ruhig stehen läßt, bis das Lösungsmittel ohne deutliche Siedeerscheinung nach links übergetrieben ist, was einige Stunden erfordert.

Aus diesem Grunde gehe man auch nicht von zu sehr konz. Lösungen aus. Die Verwendung von etwa $^1/_2$-proc. Lösungen hat sich bisher sehr bewährt. Konz. Lösungen kann man in einer auch für unsere Zwecke einwandfreien Weise mittels der üblichen Stickstofftechnik beherrschen. Man schmilzt sie zur Untersuchung in einzelne, mit seitlichem Ansatz nach Art der Stickstoffröhren versehene Küvetten ein. Ist die Extinktion sehr stark, so verwenden wir Küvetten von 1 mm Schichtdicke, die hierfür zweckmäßig die Form der Fig. 6 haben.

Wertbestimmung der Radikalpräparate.

Die Reinheit der festen Präparate und der Gehalt konz. Lösungen wurden stets durch Messung der Sauerstoffabsorption nachgeprüft. Feste Präparate untersucht man in Gefäßen der in anderem Zusammenhange kürzlich

Digitized by Google

beschriebenen Gestalt[1]), deren Handhabung sich von selbst aus dem dort für Hydrierungen gesagten ergibt. Wir ziehen die Benutzung dieser völlig zuzuschmelzenden Gefäße der von mit Hähnen versehenen Absorptionsfläschchen vor, da sie nach dem in einigen Fällen notwendigen Anwärmen des Lösungsmittels einwandfreier dicht halten. Die Werte werden gut reproduzierbar, wenn man sofort nach dem völligen und endgültigen Verschwinden der Radikalfärbung mit dem Schütteln aufhört. Als Lösungsmittel sind Flüssigkeiten von kleinem Dampfdruck zu verwenden.

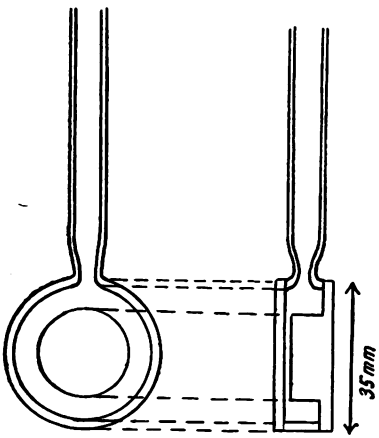


Fig. 6.

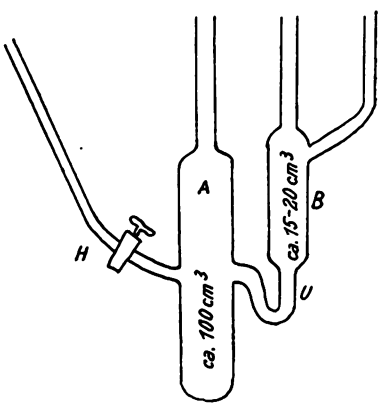


Fig. 7.

Für die Gehaltsbestimmung von Lösungen verwenden wir einen Apparat nach Fig. 7.

Man gibt zunächst nach *A* einige Kubikzentimeter des reinen Lösungsmittels (sofern dies einen merklichen Dampfdruck hat), schmilzt den oberen Ansatz von *A* zu und leitet von *H* aus Sauerstoff durch den Apparat. Dann füllt man mittels eines feinen Trichters das kleine U-Rohr *U* mit Quecksilber und schließt *H*. Jetzt kann man *B* mit Stickstoff ausspülen und die Lösung durch den oberen Ansatz einfüllen. Die beiden Ansätze von *B* werden unter Stickstoff zu langen feinen Capillaren ausgezogen, deren eine man verschließt, während die andere mit einer Stickstoffleitung von sehr geringem Druck (im Nebenschluß eine Öffnung ins Freie!) in Verbindung bleibt. Das ganze Gefäß wird bei wieder geöffnetem Hahn bis auf die äußersten Spitzen

[1]) A. 473, 78 (1929).

Digitized by Google

der Capillaren und das obere Ende von *H* in ein Temperierbad eingesenkt. Nach einiger Zeit nimmt die Stickstoffleitung ab, so daß sich in *A* und *B* gleicher Druck einstellt, schmilzt die noch offene Capillare von *B* rasch zu und schließt *H*. Der Inhalt von *B* wird nach *A* übergegossen und die Sauerstoffabsorption durchgeführt. Dann temperiert man wieder, verbindet *H* mit der Gasbürette und mißt die Absorption. Es ist darauf zu achten, daß jetzt eine freie Gasverbindung zwischen *A* und *B* besteht.

Sehr verdünnte Lösungen lassen sich so schlecht untersuchen, da bei ihnen die Eigenabsorption des völlig sauerstoff-freien Lösungsmittels zu größeren Fehlern führen würde. Wir analysieren so unsere konzentrierten, etwa 0,1 m (auf *Äthan* bezogen) Stammlösungen der Radikale, bei denen die Gasaufnahme etwa das Doppelte des Flüssigkeitsvolums beträgt. Die Radikallösungen werden in Stickstoffröhren mit seitlich angesetzter Bürette der kürzlich[1]) beschriebenen Form im Dunkeln aufbewahrt. Im übrigen sind wir mit der Ausarbeitung eines Verfahrens beschäftigt, verdünnte Lösungen stärker gefärbter, luftempfindlicher Substanzen durch Titration mit organischen Lösungsmitteln von bekanntem Gehalt an gelöstem, molekularen Sauerstoff zu analysieren.

Messen der Extinktion, Temperieren.

Zur Messung der Extinktionskoeffizienten selbst ist nichts zu sagen, sie ist aus der einschlägigen Literatur über das König-Martenssche Spektralphotometer zu ersehen. Verwandt wurde das Modell mit großer Dispersion und 25 cm langen Rinnen. Als Beleuchtung diente eine Zeiss sche Einpunktlampe, gelegentlich auch für Messungen im Blau und Violett einzelne Linien der *Zinn-Cadmium-amalgamlampe*. Zum Temperieren dienen passend gearbeitete Hohlmäntel aus Messing, die die Rinnen des Instruments ausfüllen. Sie werden von beiden Seiten über die zylindrischen Küvetten geschoben und dienen gleichzeitig zur Fixierung dieser in der optischen Achse. Für sehr kurze Küvetten (1 cm und 1 mm Schichtdicke) dienen besondere Temperiergefäße, die nach oben zu erhöht gebaut sind und in dieser Richtung mit einem Durchbruch versehen sind, so daß man die Küvetten von oben her einschieben kann. Während des Versuchs befördert eine kleine Zirkulationspumpe Wasser aus einem Thermostaten durch die Mäntel. Die Temperaturmessung erfolgt in den Mänteln selbst.

Hexaphenyl-äthan.

Verwandt wurden konz. Lösungen, wie man sie beim Schütteln von *Triphenyl-methylchlorid* in den verschiedenen

[1]) A. **473**, 30 (1929).

Digitized by Google

Lösungsmitteln mit reinem Quecksilber erhält. Nach etwa zweitägigem Schütteln im Dunkeln ließ man absitzen und dekantierte durch ein Soxhletfilter unter Stickstoff in die Vorratsgefäße.

Wir hatten zunächst befürchtet, daß die *Lichtempfindlichkeit* des *Triphenyl-methyls* sehr stören würde, da sich bei unserer Methodik ja eine, wenn auch nur vorübergehende, Belichtung nicht vermeiden ließ. Wir haben aber die Erfahrung gemacht, daß sogar verdünnte *Triphenyl-methyl-lösungen* gegenüber dem Licht der von uns verwandten Lichtquelle unempfindlich sind, während eine verdünnte Lösung der Substanz selbst im diffusen Tageslicht in etwa 15—30 Minuten etwa 30 Proc. ihrer anfänglichen Extinktion einbüßte. Konz. Lösungen sind beständiger. Die Erklärung scheint uns die zu sein, daß das *Triphenyl-methyl* gegen das äußerste Violett und die ersten, im Tageslicht noch reichlich vorhandenen Anfänge des Ultraviolett empfindlich ist, die im Spektrum der Einpunktlampe, deren Glühkörper etwa 2000° haben dürfte, gegenüber dem Sonnenspektrum zurücktreten. Die Beständigkeit der konz. Lösungen ist natürlich durch die Schutzwirkung der obersten Schichten auf die unteren zu erklären. Diesen Erfahrungen entsprechend, wurden vom Einschmelzen der Lösung in die Meßapparate an alle weiteren Operationen im Dunkelzimmer bei elektrischer Beleuchtung durchgeführt.

Benzol als Lösungsmittel.

Die Ausgangslösung war 0,08 m an *Hexaphenyl-äthan* ($v = 12{,}5\ l$). Sie wurde direkt im 1 cm-Rohr vermessen. Da das Maximum bei 5160 Å nicht zu messen war, wählten wir die Wellenlänge 5220 Å. $\varepsilon_v = 16{,}5$. Später wurde im Verdünnungsapparat $\varepsilon_{5160} : \varepsilon_{5220} = 2{,}86$ ermittelt. Daraus $\varepsilon_{12{,}5}^{(5160)} = 47{,}1$. Dies ist der Anfangswert der folgenden Zusammenstellung. Der eigentliche Verdünnungsversuch beginnt erst bei $v = 98\ l$ mit einer etwa 0,5-proc. Lösung. Außer dem Extinktionsmaximum wurden zur Kontrolle noch einige, in der Nähe liegende Extinktionen, sowie die Extinktion im Nebenmaximum bei 4840 Å gemessen, die wir hier weglassen, da die Ergebnisse mit den hier angeführten übereinstimmen.

Digitized by Google

Verdünnungsversuch bei + 20°.

v in l	12,5	98	885	8450	25700	76000	∞
$\varepsilon_{(v)}^{(5160)}$	47,2	125,5	336	770	1030	1180	1313
$\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_\infty} = \alpha_{(v)}^{(20)}$ . . .	0,036	0,096	0,258	0,585	0,775	0,90	1,00
$\frac{4\,\alpha^2}{(1-\alpha).v} = K_{(20^0)}^{(\text{Benzol})}$	4,32	4,17	4,04	3,92	4,07	$4{,}11.10^{-4}$	

Mittel $4{,}1.10^{-4} \pm 5$ Proc.

Der molare Extinktionskoeffizient des *Triphenyl-methyls* im Maximum ergibt sich hieraus zu 1313/2 = 656. Im Nebenmaximum bei 4840 Å ergibt er sich ähnlich zu 525.

Messungen zur Berechnung der Dissoziationswärmen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Sämtliche Messungen beziehen sich auf das Maximum der Extinktion, das in fast allen Lösungsmitteln wie in *Benzol* bei 5160 Å liegt. Nur in Schwefelkohlenstoff ist es ziemlich erheblich, um 80 Å nach Rot verschoben. Es liegt hier bei 5240 Å. Die Lösung erscheint auch wesentlich rotstichiger als in anderen Lösungsmitteln. Die Volumausdehnung der Lösungen mit der Temperatur wurde, soweit als möglich, mittels der wahren Ausdehnungskoeffizienten, sonst mit dem Näherungswert 0,0009 nach Roth-Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch, berechnet. Die Messungen wurden in einzelnen Küvetten von 1 mm oder 10 mm wirksamer Schichtdicke, nicht in der evakuierten Apparatur, ausgeführt. Das Versuchsmaterial ist in der folgenden Zusammenstellung enthalten. Die im allgemeinen Teil angeführten Dissoziationskonstanten für 20° sind durch Umrechnung unter Benutzung des Wertes 11 Cal. für die Dissoziationswärme erhalten worden.

In der Zusammenstellung bedeuten:
v Volum in l, in dem 1 Mol Äthan gelöst ist.
ε Molarer Extinktionskoeffizient.

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{1313} \quad (1313 = \varepsilon_\infty \text{ im Maximum}).$$

$$K = \frac{4\,\alpha^2}{(1-\alpha).v}.$$

$$-D = R.\frac{T_1.T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1}.$$

Digitized by Google

Nr.	Lösungsmittel	t in °C	v (l)	ε	α*)	K*) × 10^4	$-D_{\text{Lös.}}$	$-D_{\text{Lös.}}$ (Mittel)	Schichtlänge der Küvetten in mm
1	*Propionitril*	25,4	11,2	29,1	0,0222	1,80	11,1	11,1	1
		42	11,35	49,2	0,0374	4,55			1
2	*Benzoesäure-äthylester*	7,6	24,4	26,5	0,0202	0,675	11,8	12	10
		16,8	24,6	36,8	0,028	1,32			10
		29,6	24,1	64	0,0487	4,1	12,1		1
		40,6	24,4	89	0,0676	8,1			1
3	*Acetophenon*	33,6	16,2	51,5	0,0392	3,95	11,5	11,5	1
		46,1	16,4	75,6	0,0586	8,6			1
4	*Dioxan*	16	11,4	30,6	0,0232	1,94	11,7	11,7	1
		29,8	11,5	47,6	0,037	4,92	11,7		1
		38,8	11,6	64	0,0487	8,60			1
5	*Brombenzol*	15,8	18,8	47,1	0,0358	2,84	10,8	11,4	1
		29,4	19,1	71	0,0547	6,6	12,1		1
		41	19,3	103,5	0,0786	13,9			1
6	*Äthylenbromid*	21	10,9	43,5	0,033	4,15	11,4	11,4	1
		33,4	11	64,2	0,049	9,2			1
7	*Benzol*	13	625	240	0,183	2,6	11,1	11,3	10
		30	637,6	388	0,296	7,84	12,7		10
		43	646	550	0,420	18,8			
		16,5	10,26	37,2	0,0284	3,25	11,3		1
		29,2	10,4	56,5	0,043	7,4	10,1		1
		39,8	10,55	77,3	0,059	13,2			
8	*Chloroform*	18	14,1	59	0,045	6,0	10,3	10,5	1
		35,3	14,3	96,5	0,0735	16,3	10,7		1
		42,4	14,4	117	0,089	24,2			
9	*Schwefelkohlenstoff*	8,2	7,6	51,7	0,0394	8,5	11,4	11	1
		19,8	7,7	77,5	0,059	19,2	10,7		1
		35	7,85	121	0,092	47,5			1

*) Die Werte von α und K sind hier mit einer Stellenzahl gegeben, der die *absolute* Genauigkeit der Methode bei weitem nicht entspricht. Es geschieht dies nur, um die *relative* Genauigkeit der Messung in sich nicht durch Abrundungen zu vermindern, da es hier in erster Linie auf das *Verhältnis* der einzelnen Größen ankommt.

Digitized by Google

Tetraphenyl-di-β-naphtyl-äthan in Cyclohexan bei +20°.

Die zu untersuchende Lösung wurde aus 2 g *Diphenyl-β-naphtyl-methylchlorid*[1]) in etwa 300 ccm luftfreiem *Cyclohexan* durch mehrtägiges Schütteln mit molekularem Silber im Dunkeln hergestellt. Auf eine Analyse verzichteten wir der geringen Konzentration wegen. Aus den angewandten Mengen berechnet sich das Anfangsvolum zu etwa 100 Litern. Zur Messung kam ein Extinktionsmaximum bei 6200 Å, das für die visuelle Messung sehr bequem ist und schon in der konzentriertesten Lösung zu fassen war. Ein zweites, etwas höheres Maximum liegt bei 5680 Å. Nach einem Minimum bei 5440 Å steigt die Extinktion zum violetten Ende des Spektrums hin wieder stark an.

Verdünnungsversuch, Anfangs-v und Anfangs-ε willkürlich = 1 gesetzt.

v (relativ)	1	2,99	9,25	28,4	88,5	∞
ε_v (relativ)	1	1,56	2,36	3,10	3,63	4,1
α_v	0,244	0,38	0,575	0,775	0,885	1,00
$\frac{4\,\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v} = K$ (relativ)	3,14	3,1	3,36	3,28	$3{,}10 \cdot 10^{-1}$	

Bis-(2,3,4-triphenyl-6-methyl-chromenyl) in Benzol bei +25°.

Zur Verwendung kam ein völlig weißes, in einer Vakuumapparatur umkrystallisiertes Präparat dieser Substanz, das auf Grund seiner Sauerstoffaufnahme 100-proc. war. Die Extinktionsmaxima liegen sehr ungünstig. Eines im Beginn des Infraroten, ein zweites im Violett. Das Minimum zwischen beiden liegt im Grünen bei 5340 Å. Im Violett ist visuell schlecht zu messen, zudem liegen hier die Eigenabsorptionen eventueller gefärbter Verunreinigungen, die im allgemeinen gelb sind, so daß man diesen Spektralbereich als Meßgrundlage besser vermeidet. Man kann aber sehr gut auf den beiden aufsteigenden Ästen der Extinktionskurve messen. Da wir bei dieser Messung außerdem noch kein 1 cm-Rohr zur Verfügung hatten und schon die konzen-

[1]) Herstellung nach Gomberg u. Sullivan, a. a. O., 1815.

Digitized by Google

trierteste Lösung im 2,5 cm-Rohr messen mußten, haben wir hier ein von dem oben geschilderten etwas abweichendes Verfahren eingeschlagen. Wir maßen bei jedem Verdünnungsgrad das ganze faßbare Gebiet der Extinktionskurve von 100 zu 100 Å durch. Dieses Gebiet war in jedem Falle ein etwas anderes, da in den konz. Lösungen die starken, in den verdünnten die schwachen Extinktionen ausfielen. In jedem Falle waren aber je zwei aufeinanderfolgenden Verdünnungen eine ganze Anzahl von Wellenlängen gemeinsam, so daß man das Verhältnis $\varepsilon_{\nu_{n+1}} : \varepsilon_{\nu_n}$ als Mittel einer größeren Anzahl von Einzelwerten mit großer Genauigkeit bestimmen konnte. Multiplikation dieser Verhältniszahlen gibt dann die molekulare Extinktion, bezogen auf die Anfangsextinktion 1 ($\varepsilon_{\nu_n} : \varepsilon_{\nu_1}$). Wir geben im folgenden nur die Zahlen im Sinne dieser Erklärung wieder, da das zugrunde liegende Zahlenmaterial sehr umfangreich ist.

n	1	2	3	4	5	6	
ν_n in l . . .	222	662	2007	6220	18800	56700	∞
$\varepsilon_{\nu_{n+1}} : \varepsilon_{\nu_n}$ . .	1,587	1,525	1,35	1,23	1,108		
$\varepsilon_{\nu_n} : \varepsilon_{\nu_1}$ . . .	1	1,587	2,42	3,27	4,02	4,46	4,75
α_n	0,21	0,333	0,508	0,658	0,845	0,94	1,00
$K = \frac{4\,\alpha_n^2}{(1-\alpha_n)\cdot\nu_n}$	1,00	1,00	1,04	0,96	0,98	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$	

Mittel $1{,}00 \cdot 10^{-3} \pm 4$ Proc.

Wir dürfen vielleicht an dieser Stelle hervorheben, daß diese Messung die erste mit unserem Verfahren überhaupt durchgeführte ist, der kein weniger gut gelungener Vorversuch voranging.

Durch die angeführte Messung werden auch die absoluten Molekularextinktionen des *Chromenyl*-radikals selbst berechenbar.

Die Minimalextinktion bei 5340 Å beträgt 170. Der letzte vermessene Punkt der Kurve nach dem roten zu ist $\varepsilon_{6440} = 1070$, nach dem violetten zu $\varepsilon_{4340} = 2180$. Die Maximalextinktionen dürften zu etwa 1400 bzw. 2500 einigermaßen richtig geschätzt sein.

Die Kenntnis der Extinktionskurve gestattete es uns, die im allgemeinen Teil angeführte als Verdünnungsversuch unvollständige Kon-

Digitized by Google

trolle durchzuführen. Hier wurde $\alpha = \frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_\infty}$ gesetzt. Von einer Wiedergabe des Zahlenmaterials sehen wir hier ab.

Pentaphenyl-cyclopentadienyl.

Die Substanz wurde nach einem neuen, von dem früher[1]) angegebenen abweichenden Verfahren durch Einwirkung von *Pentaphenyl-brom-cyclopentadien* auf *Phenyl-isopropyl-kalium* hergestellt. Die Reaktion vollzieht sich in 2 Phasen:

$$R—Br + C_6H_5(CH_3)_2C.K = K.Br + R.K + C_6H_5(CH_3)_2C—$$
$$R.K + R.Br = 2\,R— + K.Br.$$

Das *Phenylisopropyl* stabilisiert sich zu seinem leicht löslichen Dimeren bzw. diproportioniert sich, das in Äther sehr schwer lösliche Radikal scheidet sich aus. Daraus ergibt sich folgende Arbeitsweise:

In eine ätherische Lösung des *Phenyl-isopropylkaliums* trägt man allmählich das fein gepulverte *Bromid* ein. Die Lösung wird heller und trübt sich. Ist die Hälfte des Bromids zugegeben, so ist die Lösung farblos und KBr sowie die *farblose*[2]) Kaliumverbindung des Radikals sind in ihr als dicke Trübung suspendiert. Auf Zugabe der zweiten Hälfte des Bromids wird die Lösung violett, und das *Cyclopentadienyl* scheidet sich bald in Form der charakteristischen schwarz-violetten Kryställchen ab. Man läßt absitzen, dekantiert mehrfach mit luftfreiem Äther, dann mit Methanol und schließlich mit Wasser zur Entfernung des Kaliumbromids. Dann wird wieder in der umgekehrten Reihenfolge gewaschen und anschließend getrocknet. Bei Benutzung des dem Bromid entsprechenden Chlorids bleibt die Reaktion merkwürdigerweise bei der ersten Stufe stehen, wozu eine Analogie darin besteht, daß das *Trinitro-triphenyl-methyl-natrium* in der Kälte zwar mit *Triphenylmethyl-bromid*, aber nicht mit dem *Chlorid* reagiert.[3]) Hat man nur das

[1]) A. 445, 280 (1925).

[2]) Die Alkalimetallverbindungen der *Fluorene*, *Indene* und *Cyclopentadiene* sind entweder schwach gefärbt oder farblos, im Gegensatz zum *Triphenyl-methyl-natrium* und seinen Analogen.

[3]) A. 458, 251 (1927).

Digitized by Google

Chlorid des *Cyclopentadienyls* zur Verfügung, so kann man die Reaktion durch Zugabe der entsprechenden Menge Jod gleichwohl im gewünschten Sinne leiten.

Die Reinheit des Radikals läßt sich hier schlecht durch Sauerstoffabsorption nachprüfen, da es sehr typisch die Erscheinung der Überoxydation zeigt. Es ist daher möglich, daß unsere im allgemeinen Teil angeführten Extinktionskurven noch etwas zu erhöhen sind, in sich sind sie auf jeden Fall vergleichbar, worauf es hier in erster Linie ankommt. Wir benutzten nämlich zu allen Messungen in den verschiedenen Lösungsmitteln dasselbe Präparat, das sofort nach der Herstellung in Ampullen der oben beschriebenen Form verpackt wurde. Da die Substanz in einzelnen Lösungsmitteln sehr wenig löslich ist, auch sehr stark absorbiert, wählten wir die einzelnen Packungen sehr klein (5—20 mg). Sie wurden sehr schnell, teilweise auf der Mikrowage, an der Luft abgewogen und sofort im Hochvakuum abgeschmolzen. Die trockne Substanz hält sich bekanntlich mehrere Stunden an der Luft unverändert.

Von einer Wiedergabe des zur Konstruktion der Extinktionskurven benutzten Zahlenmaterials sehen wir hier ab. Wir legten im allgemeinen etwa 20—30 Punkte der Kurven fest.

Auffällig ist die sehr hohe Maximalextinktion des *Pentaphenyl-cyclopentadienyls* von etwa 6000 gegenüber der des *Triphenylmethyls* (656). Wenn hier wirklich entsprechende Banden vermessen wurden — was ohne Kenntnis des Gesamtverlaufs der Kurven nicht sicher zu sagen ist —, so würde dies bedeuten, daß im *Cyclopentadienyl* durch das Zusammenwirken zweier *chromophorer* Faktoren — des *„dreiwertigen" Kohlenstoffs* und der *Konjugationen* — die Lichtabsorption außerordentlich verstärkt wird. Eine ähnliche Verstärkung findet nach unseren bisherigen Erfahrungen nur noch bei der Einführung von *Nitro*-gruppen in das *Triphenyl-methyl* statt, worüber später zu berichten ist.

Die *Notgemeinschaft* der *Deutschen Wissenschaft* unterstützte diese Arbeit durch Überlassung des *Spektralphotometers* und durch Mittel anderer Art. Wir möchten hierfür auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

Digitized by Google

Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs. VIII. Das Molekularvolum des Hexaphenyl-äthans und einiger seiner Analogen;

von *K. Ziegler* und *F. Ditzel.*

Die starke Abschwächung der Festigkeit der C—C-Bindung im *Hexaphenyl-äthan* findet ihren zahlenmäßigen Ausdruck in der aus der vorangehenden Arbeit folgenden Tatsache, daß zu ihrer Trennung nur etwa 10—12 Cal aufzuwenden sind, während sich aus Berechnungen von Fajans[1]) die Dissoziationswärme der C—C-Bindung im unsubstituierten *Äthan* zu etwa 70 Cal ergibt. Wir haben uns schon seit längerer Zeit die Frage vorgelegt, ob diese Abschwächung nicht wenigstens teilweise durch einen größeren Abstand der Kohlenstoffatome des *Hexaphenyl-äthans* gegenüber dem der beiden zentralen Atome des *Äthans* selbst hervorgerufen sein könnte.

Der Nachweis, daß in gewissem Umfange *„sterische"* Faktoren von Einfluß auf das Dissoziations-phänomen sein können, stützt diese Vermutung. Wir erblicken diesen Nachweis vor allem in der Feststellung von Conant[2]) und seinen Mitarbeitern, weiter von Ziegler und Schnell[3]), daß von den nicht aromatischen Gruppen sekundäre Reste, wie *Cyclohexyl* u. a. sowie tertiäre Gruppen den stärksten Einfluß auf die *Äthandissoziation* besitzen.

Für unsere Vermutung spricht weiterhin eine sehr bemerkenswerte Beobachtung von Löwenbein und Schmidt.[4]) Sie beobachteten, daß feste farblose *Äthane* durch sehr hohen Druck zur Dissoziation gebracht werden können. Der etwas gezwungenen Erklärung, die die beiden Autoren

---

[1]) B. 55, 2829 (1922). [2]) Am. 47, 3068 (1925); 48, 1743 (1926).
[3]) A. 437, 237 (1924). [4]) B. 60, 1855 (1927).

Digitized by Google

für diese Erscheinung geben, möchten wir uns nicht anschließen. Die nächstliegende und plausibelste Deutung scheint uns einfach darin zu liegen, daß die Äthanmoleküle im Verhältnis zu 2 Molekülen der Radikale *weiträumiger* sind. Durch hohen Druck wird dann die Substanz vom geringsten Volum erzeugt. Das hat nichts damit zu tun, daß in Lösungen einer Erhöhung des *osmotischen* Drucks eine Bevorzugung des *Äthans* entspricht, denn bei dem betrachteten Fall handelt es sich ja im wesentlichen um das Volum der *Äthan-* bzw. *Radikal*-moleküle selbst, das in den Lösungen gänzlich aus dem Spiele bleibt.

Diese Überlegungen regten uns dazu an, zu prüfen, ob man auf anderem Wege experimentell vielleicht eine gewisse *Dilatation* der vielfach *aryl*-substituierten *Äthane* gegenüber andern nicht dissoziationsfähigen Vergleichskörpern würde nachweisen können. Ein direkter Vergleich von festem *Äthan* mit festem *Radikal* ist nicht möglich, da man stets nur eine dieser beiden Substanzen in festem Zustand isolieren kann.

Es ist daher die Prüfung so vorzunehmen, daß man versucht, durch Untersuchung eines größeren Materials komplizierter gebauter aromatischer Substanzen Regeln für die Berechnung ihrer *Molekularvolumina* im krystallisierten Zustand ausfindig zu machen und dann die für dissoziierende *Äthane* gefundenen Werte mit den berechneten vergleicht.

Es war keineswegs sicher, ob dieser Weg wirklich gangbar sein würde. Denn das Molekularvolum fester organischer Körper ist bestimmt keine streng additive Größe. Auf Grund des bisher vorliegenden sehr spärlichen Materials an Messungen konnte man sich aber kein sicheres Bild davon machen, wie groß im Durchschnitt die Abweichungen von der Additivität sein würden. Es war aber denkbar, daß die Streuung der Abweichungen namentlich bei größeren Molekülen so gering bleiben konnte, daß die vermuteten Dilatationen der Moleküle vielfach *aryl*-substituierter *Äthane* ihnen gegenüber zu bemerken gewesen wären.

Digitized by Google

Den Grad der Abweichung des Molekularvolums von der Additivität kann man zunächst durch Untersuchung isomerer Körper bestimmen. Hierüber waren einige Literaturangaben zu finden. Aus den im „*Beilstein*“ angeführten Dichten einer Anzahl Gruppen von Isomeren einschließlich einiger polymorpher Formen, im ganzen aus 26 Angaben, berechnet sich folgendes:

Nimmt man in jeder Gruppe das Mittel und bestimmt die Abweichungen vom Mittel, so verteilen sich diese Abweichungen nach Tab. I.

Tabelle I.

Abweichungen der Mol.-Volumina vom Mittel in Proc.	0—1	1—2	2—3	> 3
Anzahl der untersuchten Substanzen .	11	7	5	3
Auf 100 Beispiele berechnet	42	27	19	12

Es handelt sich um *Dinitrobenzole*, *Dichlor-* und *Dibromnitrobenzole*, *Nitrodibrom-benzole* und *Nitrobenzoesäuren.* Es wurden möglichst nur solche Angaben verwendet, bei denen die Messungen der Dichte innerhalb einer Gruppe von einem Autor stammten. Einfacher gebaute Substanzen wurden absichtlich nicht berücksichtigt, da wir den Eindruck gewannen, daß die Additivität mit der Kompliziertheit des Moleküls besser wird.

Man sieht, daß 88 Proc. aller Abweichungen innerhalb 3 Proc. bleiben. Die übrigen sind 4,5, 5 und 9 Proc. Der ganz unwahrscheinliche höchste Wert beruht vermutlich auf einem Versuchsfehler, sind doch die Angaben über Dichten fester organischer Körper nur mit einer gewissen Vorsicht zu werten.[1])

Noch günstiger gestaltete sich unser eigenes, nach ganz einheitlicher Methodik mit der größten Sorgfalt gewonnenes Versuchsmaterial (Tab. II).

[1]) Vgl. S. Skraup u. Eisemann, A. 449, 6, 9 (1926).

Digitized by Google

Tabelle II.

Dichten und Molvolumina isomerer organischer Körper.

Präparat	v_m [1])	Δv_m	Abweichungen vom Mittel in Proc.
Triphenyl-methan	212,8	4,4	+ 1
p-Benzyl-diphenyl	208,4		− 1
1,3,4-Triphenyl-cyclo-pentadien .	246,8	1,6	− 0,8
1-Phenyl-2-methyl-3-benzal-inden .	245,2		+ 0,8
1-Benzal-3-phenyl-inden	230,8	0,3	+ 0,1
9-Cinnamyliden-fluoren	230,5		− 0,1
Anthracen	142,2	4,5	− 1,5
Phenanthren	146,7		+ 1,5
4,4'-Dinitro-diphenyl	168,7	0,3	− 0,1
2,2'- „	168,4		+ 0,1
4-Nitro-benzaldehyd	101,0	1	+ 0,5
3- „	102		− 0,5
4-Nitro-benzophenon	161,5	4,6	+ 1,5
3- „	166,1		− 1,5
Desoxybenzoin	163,2	6,5	− 2
p-Phenyl-acetophenon	156,7		+ 2

Die Abweichungen vom Mittel (hier stets $\Delta v_m/2$) betragen höchstens 2 Proc., sie sind im Durchschnitt nur etwa halb so groß, als die der Tab. I.

Das günstige Ergebnis dieser Voruntersuchung veranlaßte uns, die experimentelle Prüfung des eingangs erläuterten radikalchemischen Problems in größerem Umfange in Angriff zu nehmen. Vom Ergebnis dieser ziemlich ausgedehnten Untersuchungsreihe sei vorweggenommen, daß das *Hexaphenyl-äthan* und einige seiner schwächer disso-

[1]) Die zugehörigen Dichten sind aus späteren Tabellen (III u. IV) zu ersehen.

Digitized by Google

ziierenden Analogen sicherlich keine Moleküldilatation aufweisen, die größer als 2—3 Proc. ist. Diese *Äthane* passen sich in ihrem volumchemischen Verhalten so vollkommen dem an, was ihnen durch das Verhalten anderer, nicht dissoziierender Körper vorgeschrieben ist, daß etwaige doch vorhandene Dilatationen keinesfalls über die normale Streuung der Abweichungen von der Additivität herausragen.

Einen sicheren Nachweis solcher Dilatationen hat daher die vorliegende Untersuchung trotz vieler darauf verwandter Mühe nicht zu erbringen vermocht, aber auch keinen bündigen Beweis dagegen. Trotz dieses einstweilen unbefriedigenden Standes der Untersuchung seien unsere Ergebnisse veröffentlicht, da sie die Grundlage zu einer eventuellen Fortführung enthalten, die wir vor allem dann planen, wenn spätere Ergebnisse der quantitativen Festlegung der Bindungsenergie der zentralen Kohlenstoffatome substituierter Äthane im Sinne der voranstehenden Arbeit auf bestimmte Substanzen als besonders geeignete Untersuchungsobjekte hinweisen sollten. Zudem glauben wir, daß das von uns neu geschaffene Material zur Volumchemie aromatischer Körper gelegentlich für den einen oder anderen Zweck von Nutzen sein kann.

Bemerkungen zur Versuchsmethodik.

Wie alle Autoren, die bisher über Zusammenhänge zwischen Aufbau chemischer Verbindungen und Molekularvolum gearbeitet haben, so hatten auch wir uns für eine bestimmte *Temperatur* für die Vornahme der Dichtemessungen zu entscheiden. Eigentlich sollten sich die Versuchsobjekte bei der Bestimmung ihrer Molvolumina in *vergleichbaren Zuständen* befinden. Diese Bedingung kann man durch Untersuchung beim Schmelzpunkt erfüllen. Hiervon haben wir wegen der experimentellen Unbequemlichkeiten, die dies Verfahren bietet, abgesehen.

Man kann weiter, wie dies in neuerer Zeit vor allem Biltz[1]) getan hat, nach bestimmten Extrapolationsverfahren

[1]) A. **453**, 259 (1927).

Digitized by Google

die Molvolumina beim absoluten Nullpunkt, die *Nullpunktsvolumina* aus Messungen im zugänglichen Temperaturbereich berechnen. Auch hiervon haben wir abgesehen, um nicht durch die Umrechnungsverfahren etwaige unbestimmte Momente in das Versuchsmaterial hineinzubringen. Es kam uns ja weniger auf die Ergründung bestimmter volumchemischer Beziehungen an, wie sie in den Arbeiten von Biltz befolgt wird, als auf die mehr empirische Schaffung von Regeln zur Beantwortung einer speziellen Frage. Außerdem lag uns dieses Rechenverfahren auch fern, da die Anfänge unserer Arbeit noch in die Zeit vor dem Erscheinen der ersten Biltzschen Veröffentlichung über organische Körper zurückreichen. Im übrigen sind, wie wir sehen werden, die Biltzschen Resultate für die spätere Entwicklung unserer eigenen Arbeit sehr wichtig geworden.

Wir haben schließlich als praktisch leicht herzustellende Meßtemperatur 0° C (+ 273° absol.) gewählt. Dies Verfahren bringt gewisse systematische Fehler in das Versuchsmaterial hinein, da die verschiedenen Versuchsobjekte bei dieser Temperatur nicht direkt vergleichbar sind. Es läßt sich aber abschätzen, daß diese Fehler im allgemeinen 1 Proc. der Molvolumina nicht wesentlich übersteigen werden.

Fast sämtliche Dichten wurden *pyknometrisch*[1]) mit Wasser als Sperrflüssigkeit bestimmt. Nur bei einigen leicht schmelzenden Substanzen verwandten wir die Schwebemethode. Wasser war gut geeignet, da alle Versuchsobjekte darin schwer löslich sind, und es sich leicht durch Auskochen im Vakuum völlig luftfrei in die Pyknometer einfüllen läßt.

Die Substanzen waren möglichst groß krystallisiert, nötigenfalls durch sehr langsames Abkühlen in großen Krystallen gezüchtet. In allen Fällen wurde genau geprüft, ob nicht primär eine Abscheidung mit Krystallösungsmittel eingetreten war. Derartige Präparate wurden prinzipiell nicht verwandt. Gepulverte Schmelzen wurden möglichst

[1]) Pyknometer nach Hieber, Z. a. Ch. 180, 233 (1929).

Digitized by Google

nicht benutzt, da sie feine Haarrisse aufzuweisen pflegen. Alle Dichtemessungen wurden mehrfach — meist 3 fach — in verschiedenen Pyknometern ausgeführt. Sie wichen im allgemeinen höchstens um wenige Promille voneinander ab.

Hinsichtlich aller speziellen Angaben über Herkunft und Darstellung der Präparate u. a. müssen wir auf die ausführliche Dissertation[1]) des einen von uns (D.) verweisen. Dort ist auch das Abschätzungsverfahren der systematischen Fehler zu finden.

Das Raumäquivalent der C_6H_4-Gruppe.

Wir beabsichtigten zuerst, unser Programm durch eine Bestimmung des Raumzuwachses bei fortgesetzter Substitution durch *Phenyle* vom *Diphenyl-äthan* bis zum *Hexaphenyläthan* durchzuführen, um zu prüfen, ob dieser Zuwachs am Ende der Reihe größer sein würde, als am Anfang. Hierzu mußten wir uns ein Bild darüber verschaffen, wie groß das Raumäquivalent der *Phenylen*-gruppe in festen Substanzen überhaupt ist und welchen Schwankungen es unterliegt.

Tabelle III.

Nr.	Substanz	d_4^0	v_m^0	C_6H_4-Äquivalent
1	C_6H_6 [2])	1,015	76,8	53,7
2	$C_6H_5.C_6H_5$	1,180	130,5	55,9
3	$C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$ (*p*)	1,234	186,4	67,5
4	$C_6H_3(C_6H_5)_3$ (*sym.*)	1,205	253,9	
5	$Br.C_6H_4.Br$ (*p*)	2,268	104	59,6
6	$Br.C_6H_4.C_6H_4.Br$ (*p,p'*)	1,906	163,6	
7	$Cl.C_6H_4.Cl$ (*p*)	1,533	95,8	58,8
8	$Cl.C_6H_4.C_6H_4.Cl$ (*p,p'*)	1,442	154,6	
9	$Br.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$ (*p,p'*)	1,714	162,5	58,3
10	$Br.C_6H_4.NO_2$ (*p*)	1,938	104,2	
11	$NO_2.C_6H_4.NO_2$ (*m*)	1,571	106,9	61,8
12	$NO_2.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$ (*p,p'*)	1,444	168,7	61,5
12a	$NO_2.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$ (*o,o'*)	1,449	168,5	

[1]) Über *Molekularvolum* und *Radikaldissoziation*, *Heidelberg 1929*.

[2]) Schwebemethode! Verwandt wurden große, klare Krystalle und Kochsalzlösung. Auch hier drei gut übereinstimmende Messungen.

Digitized by Google

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	d_4^0	v_m^0	C_6H_4-Äquivalent
13	$C_6H_5.CH_2.C_6H_5$ [1]	1,139	147,5	60,9
14	$C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$	1,171	208,4	63,7
15	$C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.C_6H_5$	1,176	272,1	
16	$C_6H_5.CO.C_6H_5$	1,215	149,8	54,6
17	$C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$ (*p*)	1,262	204,4	56,7
18	$C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_4.C_6H_5$ (*p,p'*)	1,279	261,1	
19	$C_6H_5.CO.CH_3$ [1]	1,170	102,3	54,7
20	$C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_3$ (*p*)	1,251	156,7	
21	$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$	1,201	163,2	53,9
22	$C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$ (*p*)	1,253	217,1	
23	$NO_2.C_6H_4.CH_3$ (*p*) [2]	1,299	105,5	61,2
24	$NO_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$ (*p*) [2]	1,278	166,7	
25	$NO_2.C_6H_4.CHO$ (*p*)	1,496	101	60,5
26	$NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_5$ (*p*)	1,406	161,5	
27	$NO_2.C_6H_4.CHO$ (*m*)	1,481	102	64,1
28	$NO_2.C_6H_4.CO.C_6H_5$ (*m*)	1,367	166,1	
29	$C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$	1,104	165	2 × 60,3
30	$(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$	1,170	285,5	
31	$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$	1,164	154,6	2 × 66,4
32	$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$	1,155	287,4	
33	$(C_6H_5)_2C:CH.CH_3$	1,127	172,2	2 × 66,3
34	$(C_6H_5)_2C:CH.CH(C_6H_5)_2$	1,135	304,8	
35	$C_6H_5.CO.CH_2.CH_3$ [1]	1,157	115,8	59,9
36	$C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$ [1]	1,195	175,6	
37	$CH_3.CO.NH.C_6H_5$	1,207	111,8	60,6
38	$C_6H_5.CH_2.CO.NH.C_6H_5$	1,224	172,4	

Hierzu kommen noch die Differenzen Nr. 26—27 = 59,5, Nr. 21—19 = 60,9, Nr. 22—20 = 60,4.

Man erkennt, daß die Raumäquivalente der Phenylengruppe sehr stark zwischen den Extremen 53—54 und 66 schwanken. Das Mittel ist genau 60. Die Streuung der Werte entspricht etwa der Streuung der CH_2-Äquivalente

[1]) Schwebemethode! Verwandt wurden große, klare Krystalle und Kochsalzlösung Auch hier drei gut übereinstimmende Messungen.

[2]) Schwebemethode, $CaCl_2$-Lösung.

Digitized by Google

der Biltzschen Nullpunktsvolumina. Bei der Beurteilung der Streuung ist der *Differenzcharakter* der Äquivalente zu berücksichtigen. Es ist leicht zu berechnen, daß bei einem Molvolum von der Größenordnung 200 eine Streuung des Molvolums um etwa ± 2 Proc. im ungünstigsten Falle eine Abweichung des C_6H_4-Äquivalents um 15 Proc. vom Mittelwert nach sich ziehen kann. Die starke Streuung dieser Werte sagt daher zwar nichts gegen die Annahme einer Additivität der Molvolumina selbst innerhalb der Grenze ± 2 Proc. aus, sie macht aber gleichwohl die oben angedeutete Möglichkeit der Feststellung der Dilatation des *Hexaphenyl-äthans* höchst unsicher. Wir haben daher versucht, das von uns bearbeitete Problem durch Aufstellung von Regeln für die Berechnung *„theoretischer Molvolumina"* einer Lösung näher zu bringen.

Atomvolumina von Kohlenstoff und Wasserstoff in festen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Für die Volumina des *Kohlenstoffs* und *Wasserstoffs* beim absoluten Nullpunkt hat Biltz die Werte:

$$C_{\text{arom.}} = 5{,}4 \qquad C_{\text{aliph.}} = 3{,}4 \qquad H = 5{,}8$$

angegeben.

Diese Atomäquivalente waren für unsere Untersuchung nicht ohne weiteres brauchbar, da wir bei 0° C (+ 273° abs.) arbeiteten. Um die Atomvolumina bei dieser Temperatur zu erhalten, haben wir die vereinfachende Annahme gemacht, daß auch bei 0° C das Verhältnis $C_{\text{ar}} : C_{\text{al}} : H$ dasselbe ist (wie beim absoluten Nullpunkt.) Es genügt, um weiterzukommen, völlig, wenn diese Bedingung nur ganz roh erfüllt ist, was sicher stimmt. Sind jetzt x, y, z die Äquivalente für C_{ar}, C_{al} und H, und setzt sich ein Kohlenwasserstoff aus a, b, c Atomen dieser Art zusammen, so gilt

$$1.\quad y : x = 3{,}4 : 5{,}4 = 0{,}63 \qquad y = 0{,}63\, x$$
$$z : x = 5{,}8 : 5{,}4 = 1{,}074 \qquad z = 1{,}074\, x.$$

Digitized by Google

$$2.\quad a\,x + 0{,}63\,b\,x + 1{,}074\,c\,x = v_m$$

$$x = \frac{v_m}{a + 0{,}63\,b + 1{,}074\,c}.$$

Damit werden zu jedem gemessenen v_m die gesuchten Raumäquivalente bei 0° C berechenbar.[1])

In dieser Weise haben wir unter Benutzung einer größeren Anzahl von Versuchsobjekten die fraglichen Atomvolumina bestimmt. Dabei wurden zunächst solche Kohlenwasserstoffe von der Untersuchung ausgeschlossen, die an einzelnen Stellen gehäufte *Phenyl*-reste enthalten. Als Versuchsobjekte dienten teils gut krystallisierende, leicht zugängliche Kohlenwasserstoffe, teils Präparate solcher komplizierter gebauter Körper, die von früheren Arbeiten her zufällig vorhanden waren. Die Messungsergebnisse sind in folgender Tabelle IV enthalten.[2]) Jedes doppelt gebundene C-atom ist als C_{ar} gerechnet.

Als Mittelwerte ergeben sich für x, y, z bzw. 5,89, 3,70, 6,32.

Aus dem Mittelwert 60 für das Raumäquivalent der C_6H_4-Gruppe berechnet sich x, y, z zu 5,83, 3,67, 6,28.

Die Übereinstimmung ist gut. Für die endgültigen Rechnungen haben wir aus beiden Reihen das Mittel genommen und gesetzt:

$$C_{\text{arom.}} = 5{,}86 \qquad C_{\text{aliph.}} = 3{,}69 \qquad H = 6{,}28.$$

Hiermit sind die Werte für „v_m^0 ber." der Tabelle ausgerechnet worden.

Aus der letzten Spalte der Tabelle kann man sich ein Bild vom Grad der Additivität des Molvolums der festen

---

[1]) Es wäre ein naheliegender Gedanke, die Berechnung der Atomvolumina durch Kombination von mindestens drei unabhängigen Messungen im Sinne folgender Gleichungen: $ax + by + cz = v_m$; $a'x + b'y + c'z = v_m'$; $a''x + b''y + c''z = v''_m$, vorzunehmen. Dieser Weg scheitert daran, daß sich die relativ kleine Streuung der Molvolumina selbst bei der zur Auflösung der Gleichungen notwendigen Differenzbildung maßlos vergrößert.

[2]) Unsere Ergebnisse stimmen in einzelnen Fällen leidlich gut mit den Messungen von Skraup und Eisemann (a. a. O., S. 9) überein. In anderen weichen sie stark ab. Wir halten die pyknometrisch gefundenen Werte für die sichersten.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Nr.	Substanz	Anzahl der C_{ar}	Anzahl der C_{al}	Anzahl der H	d_i^0 [1]	v_m^0	x	y	z	v_m ber.	Abweichung (%)
1	*Diphenyl*	12	—	10	—	130,5	5,74	—	6,16	133,2	−2
2	*Terphenyl*	18	—	14	—	186,4	5,64	—	6,06	193,5	−3,8
3	*sym. Triphenylbenzol*	24	—	18	—	253,9	5,86	—	6,29	253,9	0
4	*Diphenylmethan*	12	1	12	—	147,5	5,78	3,63	6,31	149,5	+1,25
5	*p-Phenyl-diphenylmethan*	18	1	16	—	208,6	5,82	3,67	6,27	209,8	−0,7
6	*Di-p-Phenyl-diphenyl-methan*	24	1	20	—	272,1	5,90	3,71	6,33	270,1	+0,7
7	*Dibenzyl*	12	2	14	—	165,0	5,83	3,68	6,28	165,7	−0,5
8	*sym. Tetraphenyläthan*	24	2	22	—	285,5	5,83	3,68	6,28	286,4	−0,3
9	*1,1,3,3-Tetraphenyl-propan*	24	3	24	1,135	313,7	6,07	3,82	6,52	302,7	+3,5
10	*Stilben*	14	—	12	—	154,6	5,75	—	6,17	157,5	−1,9
11	*Tetraphenyl-äthylen*	26	—	20	—	287,4	6,04	—	6,49	278,2	+3,3
12	*1,1-Diphenyl-propylen*	14	1	14	—	172,2	5,80	3,65	6,23	173,8	−0,9
13	*1,1,3,3-Tetraphenyl-propylen*	26	1	22	—	304,8	6,08	3,83	6,53	294,4	+3,4
14	*1,4-Diphenylbutadien*	16	—	14	1,121	183,8	5,93	—	6,37	181,8	+1,1
15	*sym. Dibenzyläthylen* (fest)	14	2	16	1,104	188,4	5,81	3,66	6,24	189,9	−0,8
16	*Fluoren*	12	1	10	1,203	138,0	5,93	3,73	6,37	136,9	+1,15
17	*Naphtalin*	10	—	8	1,186	107,9	5,81	—	6,26	108,9	−0,9
18	*Anthracen*	14	—	10	1,252	142,2	5,75	—	6,17	144,9	−2,6
19	*Phenanthren*	14	—	10	1,213	146,7	5,93	—	6,37	144,9	+1,76
20	*β-Methyl-naphtalin*	10	1	10	1,077	131,8	6,17	3,88	6,63	125,2	+5
21	*2,6-Dimethyl-naphtalin*	10	2	12	1,142	136,6	5,66	3,56	6,06	141,5	−3,5
22	*β-Methyl-anthracen*	14	1	12	1,181	162,6	5,91	3,72	6,34	161,2	+0,8
23	*9,10-Dihydro-anthracen*	12	2	12	1,208	149,0	5,70	3,60	6,14	153,2	−2,8
24	*Pyren*	16	—	10	1,277	158,2	5,92	—	6,36	156,7	+1,0
25	*Fluoranthen* [2]	16	—	10	1,252	151,8	5,68	—	6,10	156,7	−3,1
26	*Acenaphten*	10	2	10	1,225	125,7	5,72	3,60	6,15	128,9	−2,5
27	*1,2,4-Triphenyl-cyclopentadien*	22	1	18	1,191	246,8	5,88	3,70	6,32	245,8	+0,5
28	*1,2,3,4-Tetraphenyl-cyclopentadien*	28	1	22	1,227	301,5	5,77	3,63	6,20	306,2	−1,5
29	*1-Benzal-3-phenyl-2-methyl-inden*	22	1	18	1,199	245,2	5,84	3,68	6,28	245,8	−0,3
30	*1-Benzal-3-phenyl-inden*	22	—	16	1,213	230,8	5,89	—	6,32	229,6	+0,5
31	*9-Benzal-fluoren*	20	—	14	1,169	217,3	6,21	—	6,67	205,3	+5,6
32	*9-Cinnamyliden-fluoren*	22	—	16	1,215	230,5	5,88	—	6,32	229,5	+0,4
33	*Diphenyl-fulven*	18	—	14	1,162	197,9	5,99	—	6,43	193,5	+2,2
34	*Penta-phenyl-fulven*	36	—	26	1,165	393,1	6,15	—	6,60	374,5	+4,8

[1]) Die hier nicht nochmals angeführten Dichten sind aus Tab. III zu ersehen.

[2]) Vgl. B. 62, 145 (1929).

Digitized by Google

organischen Körper machen. Noch besser gelingt dies auf Grund der folgenden kleinen Statistik.

Tabelle V.

Abweichungen der gef. von den ber. Werten . . .	0—1	1—2	2—3	3—4	4—6	>6%	Summe
Anzahl der unters. Körper	14	8	4	6	2	0	34
	41	23	12	18	6		100

In 76 Proc. der untersuchten Fälle liegen die Abweichungen von der Additivität innerhalb 3 Proc., in 94 Proc. innerhalb 4 Proc. Die vereinzelt dastehende höchste Abweichung ist 5,6 Proc.

Man erkennt hieraus, daß Dilatationen des Moleküls mit Sicherheit erkennbar sind, wenn sie mehr als 6 Proc. des Gesamtvolums betragen, mit einiger Wahrscheinlichkeit, sofern sie bei mehreren Vertretern einer nahe verwandten Körpergruppe gleichzeitig auftreten, auch noch dann, wenn sie 4—6 Proc. des Gesamtvolums ausmachen. Kleinere Dilatationseffekte verschwinden in der normalen Streuung der Werte der Molvolumina. Die Genauigkeit des Verfahrens ist also leider recht gering.

Im übrigen möchten wir betonen, daß wir in den oben für die Atomäquivalente des Kohlenstoffs und Wasserstoffs gegebenen Werten reine *Rechengrößen* sehen. Man kann sie in ziemlich weiten Grenzen willkürlich abändern, ohne die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wesentlich zu beeinflussen. So läßt sich unser gesamtes Material auch gut mit den Werten $C_{ar} = H = 6$ $C_{al} = 4$ in Einklang bringen. Weiter gelten unsere Werte nur für den engen Kreis der von uns untersuchten Substanzen, d. h. für Körper, die im wesentlichen aus aromatischen Kohlenstoffatomen und Wasserstoffatomen bestehen. Kohlenwasserstoffe, in denen die Anzahl der aliphatischen Kohlenstoffatome mehr hervortritt, geben systematische Abweichungen. Ihre Molvolumina sind stets zu niedrig, wie die folgende Tab. VI zeigt.

Digitized by Google

Tabelle VI.

Nr.	Substanz	Anzahl der			d_4^0	v_m^0 gef.	v_m^0 ber.	Abweichung (%)
		C_{ar}	C_{al}	H				
1	*Hexamethyl-benzol*[1] . .	6	6	18	1,072	151,1	170,5	– 12,5
2	*Hexaäthyl-benzol*[1]. . .	6	12	30	0,997	246,7	268,1	– 8,7
3	*Penta-methyl-benzol*[1] .	6	5	16	1,018	145,4	154,2	– 6,0
4	*Dicyclohexyl-benzol (p)*[2]	6	12	26	1,049	230,7	242,9	– 5,5
5	*Di-phenyl-cyclohexyl-methan*	12	7	22	1,106	226,0	234,5	– 3,8
6	*1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Okta-hydro-anthracen*[3] . .	6	8	18	1,131	164,5	177,5	– 7,9
7	*Tris-(tetramethylen)-benzol*[4]	6	12	24	1,148	209,1	230,3	– 10
8	*Tris-(trimethylen)-benzol*[5]	6	9	18	1,141	173,5	181,6	– 5,4

Molekularvolumina von Verbindungen mit gehäuften Arylen ohne Dissoziationsvermögen.

Bevor man an die Untersuchung von dissoziationsfähigen Verbindungen herangehen konnte, war zu prüfen, wie sich die Substanzen vom Typus des *Tri-* und *Tetraphenylmethans* verhalten würden. Es konnte sein, daß auch bei ihnen schon merkliche Dilatationen auftraten. Folgende Tabelle VII enthält das sich hierauf beziehende Versuchsmaterial.

Wie man erkennt, ist kaum eine Abweichung von der Regel festzustellen, wenn es auch vielleicht nicht ganz zufällig ist, daß fast alle Abweichungen positiv sind.

---

[1]) Für die leihweise Überlassung dieser Präparate sagen wir Herrn Geh. Rat K. v. Auwers, Marburg, unseren besten Dank.

[2]) Wir verdanken dieses Präparat der Güte von Herrn Prof. J. v. Braun, Frankfurt [vgl. B. 60, 1180 (1927)].

[3]) Von Herrn Prof. Schroeter, Berlin freundlichst zur Verfügung gestellt.

[4]) Aus Cyclohexanon. [5]) Aus Cyclopentanon.

Digitized by Google

Tabelle VII.

Nr.	Substanz	Anzahl der C_{ar}	Anzahl der C_{al}	Anzahl der H	d_4^0	v_m^0 (gef.)	v_m^0 (ber.)	Abweichung (%)
1	*9-Phenylfluoren* . . .	18	1	14	1,232	201	197,2	+1,9
2	*9, 9-Diphenylfluoren* . .	24	1	18	1,220	260,6	257,5	+1,2
3	*Triphenyl-methan* . . .	18	1	16	1,148	212,5	209,8	+1,4
4	*p-Phenyl-triphenylmethan*	24	1	20	1,161	275,6	270,1	+2,0
5	*Di-p-phenyl-triphenyl-methan*	30	1	24	1,205	328,6	330,5	−0,6
6	*9-Phenyl-1,2-benzofluoren*	22	1	16	1,242	235,1	233,1	+0,8
7	*α-Naphtyl-diphenyl-methan*	22	1	18	1,190	247,1	245,8	+0,7
8*)	*1,2,3-Triphenyl-inden* .	26	1	20	1,176	292,5	281,9	+3,6
9*)	*1, 2, 3, 4, 5-Pentaphenyl-cyclopentadien* . . .	34	1	26	1,206	369,9	366,5	+0,9

*) Diese Substanzen enthalten zwar keine gehäuften *Phenyle* an einem Kohlenstoffatom, doch entsprechen ihnen existenzfähige freie Radikale. Sie sind daher hier mit aufgenommen worden.

Dissoziationsfähige Substanzen.

Aus experimentellen Gründen haben wir zunächst zwei wenig dissoziierende Körper untersucht, das *Penta-phenyl-äthan* und das *Bis-(9-phenyl-fluorenyl)*. Die beiden Substanzen zeigen keine Abweichungen von der Norm:

Tabelle VIII.

Nr.	Substanz	Anzahl der C_{ar}	Anzahl der C_{al}	Anzahl der H	d_4^0	v_m^0 (gef.)	v_m^0 (ber.)	Abweichung (%)
1	*Pentaphenyl-äthan* . . .	30	2	26	1,166	351,6	346,7	+2,1
2	*Bis-(9-phenyl-fluorenyl)* .	36	2	26	1,266	380,8	381,8	−0,2

Die Untersuchung des *Hexaphenyl-äthans* stieß auf Schwierigkeiten. Es ist bekannt, daß diese Substanz meist mit Krystallösungsmittel krystallisiert, das sehr hartnäckig festgehalten wird. Läßt man die Krystalle im Hochvakuum verwittern, so ist zu vermuten, daß das

Digitized by Google

Krystallgitter durch das Entweichen der Dämpfe aufgelockert und dadurch eine zu geringe Dichte, bzw. ein zu hohes Molvolum vorgetäuscht wird.[1]) Um uns über den Einfluß dieser Fehlerquelle klar zu werden, haben wir zunächst einige andere, an der Luft haltbare Körper untersucht, bei denen jedesmal ein Präparat direkt aus einem passenden Lösungsmittel auskrystallisiert, ein anderes durch Verwittern einer leicht zerfallenden Molekülverbindung hergestellt war.

Tabelle IX.

Nr.	Substanz	d_4^0	v_m^0	Abweichung (%)
1	*Triphenyl-methan* direkt aus Alkohol abgeschieden	1,148[2])	212,5	12
2	Dasselbe, aus *Benzol*, verwittert .	1,022[3])	238,7	
3	*sym. Tetraphenyl-äthan*, direkt aus Alkohol abgeschieden	1,170	285,5	15
4	Dasselbe, aus *Benzol*, verwittert .	1,010	330,7	
5	*Triphenyl-carbinol*, direkt aus Eisessig krystallisiert	1,199	216,8	29
6	Dasselbe, aus *Tetrachlorkohlenstoff*, verwittert	0,939	276,9	

Der Einfluß der Verwitterung ist also sehr stark. Er erstreckt sich auch, wie aus 1 und 2 zu ersehen, auf die Konstanz der einzelnen Dichtemessungen selbst. Es war daher ganz besonderes Gewicht darauf zu legen, daß diese Fehlerquelle bei der Untersuchung des *Hexaphenyl*-äthans ausgeschaltet wurde.

Hexaphenyl-äthan soll sich aus *Aceton* und aus *Ameisensäure-ester* ohne Krystallösungsmittel abscheiden. Aus einer acetonischen Lösung von *Triphenyl-methylchlorid* scheiden sich beim Einstellen von Zinkstreifen nach einiger Zeit

[1]) Vgl. hierzu W. Biltz u. Mitarbeiter, Z. a. Ch. **166**, 348 (1927); **170**, 168 (1928).

[2]) Einzelmessungen 1,147 und 1,148.

[3]) Mittel aus den Werten 1,015 und 1,031.

Digitized by Google

schöne, große, glasklare Krystalle des *Hexaphenyl-äthans* ab, die uns vorzüglich zur Untersuchung geeignet erschienen. Diese Krystalle werden aber beim Trocknen durch Überleiten von Stickstoff bei Zimmertemperatur opak. Sie enthalten also offenbar doch Aceton, wenn auch in lockerer Bindung. Die Trocknung im Vakuum gab einen Gewichtsverlust von 3 Proc. (ber. für 1 Mol Aceton 10 Proc.). Wie man aus Tab. X sofort sieht, hat dies Präparat von allen untersuchten tatsächlich das höchste Molvolum. Wesentlich niedrigere Werte zeigen die aus *Ameisensäure-ester* und aus *Benzol* abgeschiedenen Präparate. Sie besitzen Molvolumina, die wir nach unseren bisherigen Erfahrungen durchaus als normal bezeichnen müssen. Merkwürdig ist, daß das aus Benzol auskrystallisierte (und anschließend natürlich getrocknete) Präparat das niedrigste Molvolum aufweist, da das *Hexaphenyl-äthan* hieraus mit einem Molekül Krystallbenzol krystallisiert.

Tabelle X.

Nr.	Substanz	Anzahl der C_{ar}	Anzahl der C_{al}	Anzahl der H	d_0^4	v_m^0 (gef.)	v_m^0 (ber.)	Abweichung (%)
					1,142	425,6		+4,5
1	*Hexaphenyl-äthan* aus Aceton . . .	36	2	30	1,135	428,2	407,3	+5,2
					1,147	423,7		+4,0
					1,183	411,0		+0,9
2	*Hexaphenyl-äthan* aus Benzol . . .	36	2	30	1,187	409,5	407,3	+0,5
					1,175	413,6		+1,5
					1,168	416,1		+2,1
3	*Hexaphenyl-äthan* aus Ameisenester .	36	2	30	1,169	415,7	407,3	+2,1
					1,167	416,5		+2,2

Hier sind absichtlich alle drei vorgenommenen Dichtebestimmungen angeführt worden, um zu zeigen, wie bei den durch Verwitterung gewonnenen Präparaten 1 und 2 die Abweichungen der einzelnen Messungen voneinander viel größer sind, als bei dem Präparat 3, das nicht durch

Digitized by Google

Trocknen einer Molekülverbindung erhalten worden ist. Diese Werte halten wir für die zuverlässigsten. Sie zeigen die oben schon im voraus betonte Tatsache, daß sich das *Hexaphenyl-äthan* volumchemisch normal verhält, soweit das mit der hier angewandten recht groben Methodik feststellbar ist.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

(Abgeschlossen am 25. Juli 1929.)

Digitized by Google

Synthese dreier Pyrroporphyrine, eines Rhodoporphyrins, Pyrro-ätioporphyrins sowie Deuteroporphyrins[1]);

von *Hans Fischer* und *Anton Schormüller*.

Mit 4 Figuren auf Tafel I.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 26. Juni 1929).

Beim energischen Abbau des Chlorophylls mit Alkoholaten entstehen zwei Porphin-monocarbonsäuren, *Phyllo-* und *Pyrro-porphyrin*, wie Willstätter festgestellt hat. Die Decarboxylierung dieser Monocarbonsäuren[2]) gab zwei spektroskopisch verschiedene „Ätioporphyrine", die analytisch die gleiche Zusammensetzung besaßen und Tetramethyl-triäthylporphine waren. Demgemäß mußten Phyllo- und Pyrroporphyrin Tetramethyl-diäthylporphin-monopropionsäuren sein, also eine freie Methingruppe enthalten. Der Beweis für diese Auffassung wurde für das Pyrro- bzw. Phylloporphyrin von Treibs und Wiedemann[3]) durch Bromierung und Abbau des Bromkörpers zu Bromcitraconimid und Hämatinsäure erbracht. Damit stimmt auch überein das Entstehen von Citraconimid neben Methyläthyl-maleinimid und Hämatinsäure aus Pyrroporphyrin.[2]) Da Phylloporphyrin leicht in Pyrroporphyrin überführbar ist, so sind die beiden Porphyrine mit der größten Wahrscheinlichkeit isomere Körper, geradeso wie die entsprechenden Ätioporphyrine; die Art der Isomerie konnte noch nicht erkannt werden. Von großer Wichtigkeit ist die Frage, wie die Seitenketten im Pyrroporphyrin und damit auch im Phylloporphyrin angeordnet sind und wir haben diese Frage auf synthetischem Wege in Angriff ge-

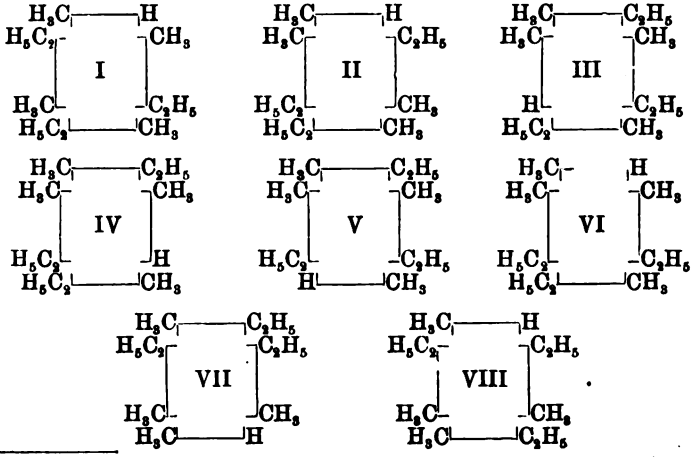
[1]) XXIV. Mitteilung über Porphyrinsynthesen. XXIII. Mitteilung vgl. H. 182, 265 (1929).

[2]) A. 466, 197 (1928). [3]) A. 466, 278, 284 (1928).

Digitized by Google

nommen. Einer der hier gangbaren Wege war der, die isomeren Pyrroporphyrine der Reihe nach zu synthetisieren, bis ein mit dem „Naturprodukt" identisches Pyrroporphyrin resultierte, ein Verfahren, das ja beim Blutfarbstoff durch Synthese des Mesoporphyrins IX zum Ziel geführt hatte. Bei den Pyrroporphyrinen liegen die Verhältnisse erheblich komplizierter dadurch, daß im Molekül im ganzen drei verschiedene Substituenten vorhanden sind, Methylgruppen, Äthylreste, ein Propionsäurerest, dann noch eine freie Methingruppe. Die theoretische Ableitung der Isomeren wird am zweckmäßigsten ausgehend von den „Pyrro-ätioporphyrinen" vorgenommen, von denen, wie leicht einzusehen ist, acht verschiedene Isomere existieren, offenbar ebenso viele als Tetramethyl-triäthylporphin-monopropionsäuren. Die Isomerietafel letzterer[1]) gibt hierüber ein näheres Bild. Ersetzt man in der Tafel den Propionsäurerest = S durch Wasserstoff, so hat man die acht isomeren Tetramethyltriäthylporphine. Wie man sieht, leiten sich vom Ätioporphyrin I und II je ein Isomeres ab, von Ätioporphyrin III dagegen vier (III, IV, V, VI) und von Ätioporphyrin IV zwei (VII, VIII).

Pyrro-ätioporphyrine.



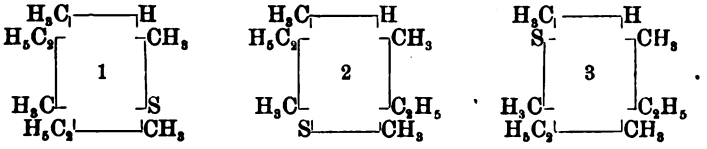
[1]) A. 461, S. 222 (1928).

Digitized by Google

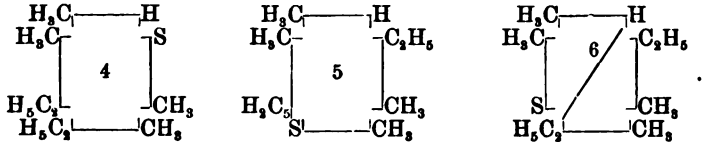
Diesen acht „Ätioporphyrinen“ entsprechen dann je drei Tetramethyl-diäthylporphin-monopropionsäuren (Pyrroporphyrine), indem je ein Äthylrest durch den Propionsäurerest ersetzt sein kann. So kommen die 24 Formeln der folgenden Tabelle zustande.

Pyrroporphyrine.

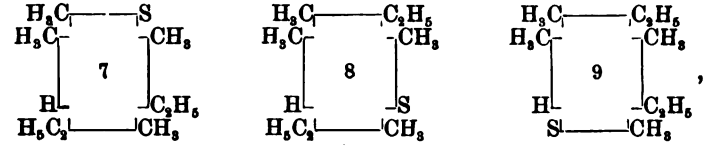
Aus I:

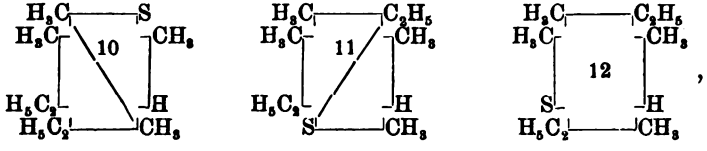


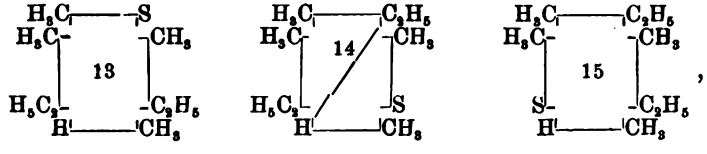
Aus II:

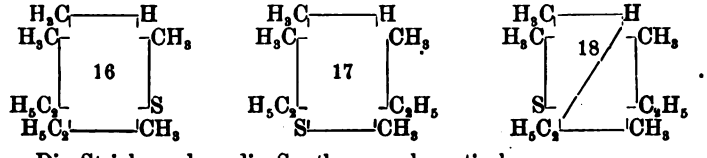


Aus III:





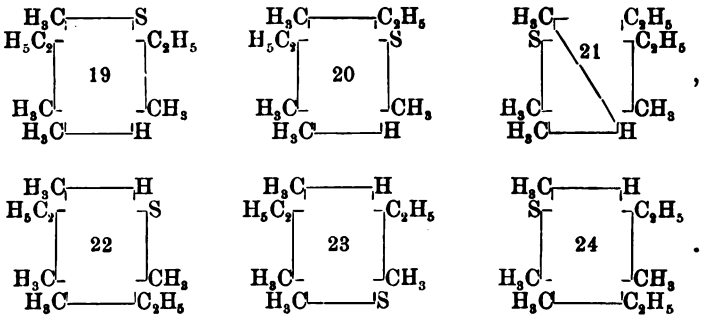




Die Striche geben die Synthesen schematisch an.

Digitized by Google

Aus IV:



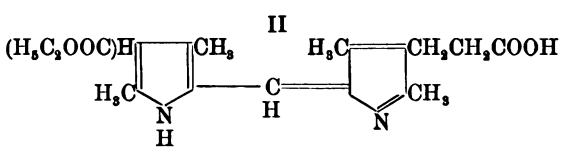
Die Striche geben die Synthesen schematisch an.

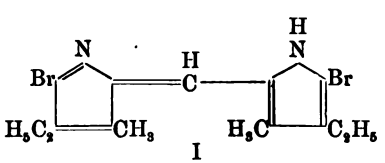
Natürlich kann man auch von den Tetramethyl-triäthyl-monopropionsäuren (a. a. O., S. 222) die Pyrroporphyrine ableiten durch Ersatz je eines Äthylrestes durch Wasserstoff und es ist leicht einzusehen, daß bei jeder Monopropionsäure diese Operation in dreifacher Weise vorgenommen werden kann und dann die gleiche Tafel II resultiert.

Für die Synthese der Pyrroporphyrine waren von vornherein Schwierigkeiten zu erwarten. Negative Substituenten hemmen die Porphyrinbildung und freie Methingruppen haben denselben Einfluß, eine Erfahrung, die wir schon bei der Synthese des zwei freie Methingruppen enthaltenden Deuteroporphyrins machten. In der Tat verläuft diese in beträchtlich schlechterer Ausbeute als die anderer Porphyrine.

Zur Einarbeitung in die Methodik haben wir zunächst einmal zwei Pyrroporphyrine synthetisiert, die im Aus-

II





I

Digitized by Google

gangsmaterial bequem zugänglich waren, das sind Nr. 6 und 21. Für die Synthese von 6 ist notwendig einerseits das (5-Brom-4-äthyl-3-methyl-pyrryl)-(5′-brom-4′-äthyl-3′-methyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat (I), andererseits das (5,3-Dimethyl-pyrryl)-(5′,3′-dimethyl-4′-propionsäurepyrrolenyl)-methen-bromhydrat (II). Durch Vereinigung dieser beiden Methene in der Bernsteinsäureschmelze muß ein Körper der Konstitution 6, entsprechend der Diagonale, die die Synthese nochmals anzeichnet, entstehen und in der Tat verlief auch die Reaktion in diesem Sinne. Die Synthese von Methen I wurde schon früher beschrieben.[1]) Das Methen-bromhydrat II ist neu, seine Synthese stieß auf keine besonderen Schwierigkeiten. Die Bromierung des Methens mit 1 Mol Brom führte, wie zu erwarten war, zum Eintritt von Brom in die freie β-Stellung, auch die Isolierung des freien Methens gelang durch Veresterung, ein Kunstgriff, den wir früher schon zur Isolierung empfindlicher Methene angewandt hatten.[2]) Die Bromierung mit 3 Mol Brom wurde in der Hitze durchgeführt und ergab das bromwasserstoffsaure Salz eines zweifach gebromten Methens obiger Konstitution, wobei mindestens teilweise je ein Bromatom in die beiden α-Methylgruppen eingetreten sein muß, denn die Umwandlung in die freie Base ist bis jetzt nicht gelungen. Die Synthese des 1,4,5,8-Tetramethyl-3,6-diäthyl-7-propionsäureporphins wurde dann in üblicher Weise in der Bernsteinsäureschmelze vollzogen; die Ausbeute an krystallisiertem Material war etwa 15 Proc. Bei Verwendung des bromierten Methens war die Ausbeute auffallenderweise nicht besser, bei Verwendung des gebromten Methens entstand neben dem unbromierten Porphyrin noch das gebromte, wie die hohe Salzsäurezahl und der abweichende spektroskopische Befund beweist. Das Hauptporphyrin krystallisierte aus Äther schön, die Analysenzahlen stimmten sehr gut auf $C_{31}H_{34}O_2N_4$; der Ester (vgl. Fig. 1) hatte einen scharfen Schmelzpunkt bei 228°; Kupfer- und Eisensalz des freien Porphyrins krystallisierten gut.

[1]) A. **459**, 53 (1927). [2]) A. **466**, 149 (1928).

Digitized by Google

In der Salzsäurezahl und den spektroskopischen Eigenschaften stimmte dieses Porphyrin mit analytischem Pyrroporphyrin haarscharf überein; von den synthetischen vollkommen substituierten Monocarbonsäuren war das Spektrum bei der Projektion übereinander deutlich verschieden; es war eine Verschiebung nach Rot um ein $\mu\mu$ zu konstatieren. Die freie Methingruppe hat also denselben Einfluß wie negative Substituenten, die auch die Absorption nach Rot verlegen. Die Decarboxylierung, welche schon früher beschrieben wurde, verlief genau so wie die des Pyrroporphyrins und ergab ein spektroskopisch mit Pyrro-ätioporphyrin genau übereinstimmendes Produkt. Auch die Eigenschaften der Derivate des synthetischen Porphyrins waren identisch mit Pyrroporphyrin; als *Iso-pyrroporphyrin* wurde jedoch Nr. 6 eindeutig durch den Mischschmelzpunkt mit dem Ester des Pyrroporphyrins erkannt, der eine scharfe Depression um 9° ergab.

Weiterhin haben wir durch Einfluß von konz. Schwefelsäure in der früher beschriebenen Weise das schön krystallisierende *Rhodin* des Iso-pyrroporphyrins, das durch ein gut krystallisiertes Kupfersalz charakterisiert wurde, sowie das Chlorin durch Einwirkung von Natriumäthylat dargestellt. Auch diese beiden Körper erwiesen sich spektroskopisch identisch mit den entsprechenden Pyrroporphyrin-Derivaten.

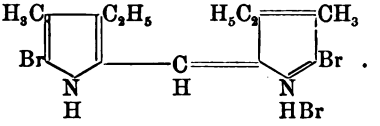
Auf Grund aller dieser Feststellungen ist der Konstitutionsbeweis für Pyrroporphyrin erbracht; Pyrroporphyrin ist eine Tetramethyl-diäthylporphin-monopropionsäure mit einer freien Methingruppe; die Reihenfolge der Substituenten ist offen und wird durch eine der 24 Formulierungen auf S. 213—214 wiedergegeben.

Weiterhin gingen wir die Synthese von Nr. 21 an. Dieses 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3-diäthyl-8-propionsäureporphin synthetisierten wir deshalb, weil, wie aus der Konstitutionsformel in der Tafel zu entnehmen ist, entsprechend der gezogenen Diagonale die untere Hälfte des Moleküls identisch ist mit der linken Hälfte von Nr. 6, während als zweite Komponente das sehr bequem zugäng-

Digitized by Google

liche (5-Brom-4-methyl-3-äthyl-pyrryl)-(5′-brom-4′-methyl-3′-äthyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat[1]) IIa dienen mußte.

IIa



In der Tat vollzog sich die Vereinigung beider Methene in der erwarteten Weise mit einer Ausbeute von 10—12 Proc. Die Anwendung von Brenzweinsäure, ein von Herrn Helberger benutzter Kunstgriff, steigerte die Ausbeute auf 15 Proc. Der Ester krystallisierte schön, Hämin sowie Kupfersalz des freien Porphyrins ebenso; auch das Rhodin wurde krystallisiert erhalten. In allen maßgebenden Eigenschaften war Identität mit Pyrroporphyrin vorhanden, nur im Schmelzpunkt des Esters ein scharfer Unterschied, es handelt sich also auch hier um ein Iso-pyrroporphyrin.

Die Aufgabe, auf synthetischem Wege die Konstitutionsfrage der Pyrroporphyrine zu lösen, ist wegen der großen Anzahl von Isomeren zeitraubend und schwierig und es fragt sich, ob nicht auch der synthetische Weg eine gewisse Abkürzung erfahren könnte. In der Natur sind bis jetzt nur Abkömmlinge von Ätioporphyrin I und Ätioporphyrin III bekannt. Vom Ätioporphyrin III leitet sich die Blutfarbstoffkomponente Hämin ab, sowie die natürlichen Porphyrine Deutero-, Proto- und Koproporphyrin III, von Ätioporphyrin I die natürlichen Porphyrine Uro- und Koproporphyrin, die bei der Porphyrie beobachtet werden. Koproporphyrin tritt auch in der Hefe auf neben Hämin, dessen Identifikation, ob Ätioporphyrin I oder III entsprechend, noch offen steht. Die Hauptmasse an Pyrrolfarbstoffen ist aber nach dem Ätioporphyrin III-Typ gebaut, gehört ja doch hierher die gesamte Blutfarbstoffproduktion der Säugetiere.

---

[1]) A. **452**, 270 (1927).

Digitized by Google

Nachdem aber entwicklungsgeschichtliche Beobachtungen[1]) den Koprotyp als den möglicherweise älteren kennzeichnen, ist gerade die Konstitutionsableitung der Chlorophyllporphyrine von besonderem Interesse und es ist verständlich, daß wir bei den synthetischen Versuchen uns nunmehr der Synthese der Pyrroporphyrine, die sich von I und III ableiten, zuwandten. Auch hier liegen die Verhältnisse noch kompliziert genug; von I leiten sich drei Isomere ab, von III neun (S. 213). Für die Synthese selbst traten neue Schwierigkeiten auf wegen des unsymmetrischen Baus der Mehrzahl dieser Pyrroporphyrine. Nach den bisherigen Methoden sind synthetisierbar nur 10, 11 und 14. Durch eine Diagonale (vgl. Tafel) wird hier das Molekül in zwei Hälften zerlegt, von denen die eine symmetrisch gebaut ist. Nur in diesem Fall hat die Synthese nach den bisherigen Methoden über das zweifach gebromte symmetrische Methen (links von der Diagonale) und das unsymmetrische ein einheitliches Ergebnis, denn in diesen Fällen ist es gleichgültig, in welcher Weise die Kondensation mit der zweiten methylbromierten Methenhälfte erfolgt, ob z. B. bei 10 die freie Methingruppe in 4-Stellung auf die rechte wie in der Formel oder auf die linke Seite zu stehen kommt. Bei allen übrigen jedoch, z. B. 18, entstünden bei dieser Methode zwei Porphyrine nebeneinander, deren Trennung wohl auf unüberwindliche Schwierigkeiten stoßen dürfte. Natürlich ist es möglich, daß die Reaktion bevorzugt in einem Sinne verläuft, aber niemals wäre durch eine solche Synthese ein Beweis für die Einheitlichkeit des Porphyrins zu erbringen, um so weniger, als in neuerer Zeit bei einzelnen Porphyrinestern als Komplikation noch die Erscheinung der Dimorphie[2]) hinzugekommen ist. Wir haben deshalb mit Erfolg eine neue Methode für Porphyrin-Synthesen angewandt, die sich in zahlreichen Fällen bewährt hat und nach ihr die Synthese von 18 vollzogen. Zieht man durch

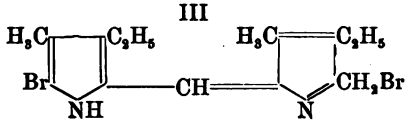
[1]) Z. a. Ch. 38, 981 (1925). Oppenheimer, Handbuch d. Biochem. Bd. I, 355 (1923). H. 131, 248 (1923); 135, 261 (1924). Vgl. auch Borst u. Königsdörffer, Untersuchungen über Porphyrie. Monographie. Hirzel, Leipzig (1929).

[2]) H. 182, 265 (1929).

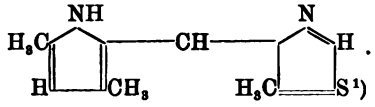
Digitized by Google

18 in der skizzierten Weise eine Diagonale, so sieht man, daß die rechte Hälfte in der Anordnung der Seitenketten dem gebromten Kryptopyrrol-methen III entspricht:

III



IV



Kombiniert man dieses gebromte Methen nur mit sich selbst, so entsteht Ätioporphyrin I. Es bestand nun die Möglichkeit, durch Verwendung einer zweiten analog gebauten Komponente ein neues Porphyrin zu erzeugen, wobei natürlich die Selbstkondensation von III nicht zu vermeiden war, also Ätioporphyrin immer entstehen mußte. Wenn aber, wie das bei 18 der Fall ist, als zweite Komponente ein saures Methen, das (3,5-Dimethyl-pyrryl)-(3′-methyl-4′-propionsäure-pyrrolenyl)-methenbromhydrat IV verwendet wird, so mußte neben dem basischen Ätioporphyrin das saure Pyrroporphyrin entstehen und die Trennung dieser beiden Porphyrine konnte nicht auf unüberwindliche Schwierigkeiten stoßen. Nimmt man als zweites Methen wie im Fall 18 ein unbromiertes (IV), so tritt keine Deuteroporphyrinbildung ein. Diese Methode hat sich für den weiteren Ausbau der Synthese der Porphyrine außerordentlich bewährt. Im vorliegenden Fall entstand in der Tat bei der Bernsteinsäureschmelze das saure Porphyrin, das mit Hilfe von Ammoniak sich leicht vom basischen Ätioporphyrin trennen ließ; die ammoniakalische Lösung wurde dann in der üblichen Weise in eine ätherische umgewandelt und durch Fraktionierung nach der Methode von Willstätter und Mieg die endgültige Reinigung vollzogen. Das 1,3,5,8-Tetramethyl-4,6-diäthyl-7-propionsäureporphin wurde dann in der üblichen Weise in den Ester

[1]) S = CH_2CH_2COOH.

Digitized by Google

übergeführt, sein Schmelzpunkt lag bei 248°. Mit Pyrroporphyrinester ergab sich eine Depression von 40°. Also liegt auch hier ein Isopyrroporphyrin vor. Hiernach wandten wir uns weiter der Synthese der Pyrroporphyrine 1, 2 und 3 zu, in Arbeiten, die noch nicht abgeschlossen sind und über die bald berichtet wird.

Bis jetzt zeigte sich absolute spektroskopische Identität mit Pyrroporphyrin und auch alle übrigen Eigenschaften waren übereinstimmend, so daß die Konstitution des Pyrroporphyrins als Tetramethyl-diäthylporphin-propionsäure feststeht, die Reihenfolge der Substituenten aber noch nicht bewiesen ist.

Für Pyrroporphyrin 18 hatte als eine Komponente das Methen IV gedient, das bei der Bernsteinsäureschmelze allein kein Deuteroporphyrin gibt. Die Porphyrinbildung tritt jedoch wie erwartet glatt ein, wenn man das bromierte Methen IV verwendet. Wir haben es benützt, um ein neues Deuteroporphyrin, das *1,4,5,8-Tetramethyl-2,6-dipropionsäureporphin* zu synthetisieren. Die Isomerie der Deuteroporphyrine ist aus der Mesoporphyrin-Tafel[1]) leicht abzuleiten. Deuteroporphyrine entstehen theoretisch, wenn man den Mesoporphyrinen zwei Äthylreste entzieht. Demgemäß gilt die Isomerietafel der Mesoporphyrine auch für die Deuteroporphyrine, deren es 15 gibt. Aus Methen IV muß in der Bernsteinsäureschmelze das Deuteroporphyrin 5 entstehen. Die Reaktion verlief im erwarteten Sinne; als Ester krystallisiert das Porphyrin gut, spektroskopisch war es restlos mit dem Deuteroporphyrin 9[2]) identisch. Auffallend ist nur der hohe Schmelzpunkt des Esters (300°) von Deuteroporphyrin 5, indessen schmilzt auch Mesoporphyrinester 5[3]) sehr hoch (bei 274°) und durch den Austritt von Äthylresten geht der Schmelzpunkt regelmäßig in die Höhe. Eisen und Kupfersalz krystallisieren gut und waren spektroskopisch mit den entsprechenden Deuteroporphyrin-9-derivaten identisch.

---

[1]) A. **459**, 63 (1927). [2]) A. **466**, 178 (1928).
[3]) A. **466**, 174 (1928).

Digitized by Google

Willstätter hat beim Alkaliabbau des Chlorophylls *Rhodoporphyrin* isoliert, eine Dicarbonsäure, die früher als dem Mesoporphyrin nahestehend betrachtet wurde.[1]) Nach unseren analytischen Arbeiten war es nun in hohem Maße wahrscheinlich geworden, daß Rhodoporphyrin ein am Kern carboxyliertes Pyrroporphyrin[2]) sei.

Wenn diese Auffassung richtig ist, existierten nach der Theorie 24 Rhodoporphyrine, deren Formeln aus der Pyrroporhyrin-Tafel leicht zu entnehmen sind; man braucht nur an die Stelle des Wasserstoffatoms der freien Methingruppe je eine Carboxylgruppe zu setzen. Wir wandten uns zunächst der Synthese des Rhodoporphyrins 21 zu, weil Pyrroporphyrin 21 bereits synthetisiert war und für das „Rhodoporphyrin" deshalb nur notwendig war, als zweite Komponente das carbäthoxylierte Methen II zu nehmen, nämlich (5,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-(5′,3′-dimethyl-4-propionsäure-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat (Formel II, S. 214). Die Synthese dieses Methens gelingt leicht in sehr guter Ausbeute, wie überhaupt die carbäthoxylierten Methene durch große Krystallisationsfreudigkeit und Stabilität ausgezeichnet sind. Da die Bromierung in der α-ständigen Methylgruppe in der Regel die Porphyrin-Ausbeute erhöht, wurde zunächst die Bromierung des Methens vorgenommen, die bei Verwendung von 2 Mol Brom zu einem Perbromid führte. Die Perbromidbildung ist hier offensichtlich hervorgerufen durch den Carbäthoxy-Rest, denn das analog konstituierte Methen II ohne Carbäthoxygruppe gibt kein Perbromid. Das freie Methen der carbäthoxylierten Methencarbonsäure war wieder erst nach Veresterung zugänglich. Die freie Base krystallisiert schön.

Die Synthese des Rhodoporphyrins 21 versuchten wir zunächst nach der üblichen Methode durch Bernsteinsäureschmelze bei etwa 200°, die Ausbeute war jedoch sehr schlecht. Erst ein kurzes schnelles Zusammenschmelzen in Bernsteinsäure über freier Flamme, wobei eine Temperatur von etwa 250° erreicht wird, brachte Ausbeuten, so

[1]) A. 371, 50 (1909). [2]) A. 471, 246 (1929).

Digitized by Google

daß die Synthese des Porphyrins durchgeführt werden konnte, überstieg jedoch nicht 4—6 Proc. d. Th. Die Verarbeitung auf Porphyrin erfolgte in üblicher Weise, der Monoäthyl-Ester krystallisiert schön und hatte den Schmelzp. 290°. Durch Verseifung resultierte das freie Rhodoporphyrin 21 (vgl. Fig. 3). Bei der vergleichenden spektroskopischen Untersuchung war eine außerordentliche Ähnlichkeit mit Rhodoporphyrin vorhanden, auch der Farbton in Salzsäure stimmte überein, die Salzsäurezahl war die gleiche, ebenso sämtliche übrigen Eigenschaften, nur im ersten Streifen im Rot war eine minimale aber deutliche Verschiebung nach Rot beim synthetischen Präparat zu beobachten. Man könnte hieraus auf eine prinzipielle Verschiedenheit zwischen Rhodoporphyrin und dem synthetischen Farbstoff schließen. Um diesen Einwand zu widerlegen, haben wir die Decarboxylierung des künstlichen Rhodoporphyrin durchgeführt und zwar sowohl nach der Brenz-Methode wie durch Abbau mit alkoholischem Kali. In beiden Fällen entstand Pyrroporphyrin 21, spektroskopisch mit den synthetischen Isopyrroporphyrinen und Pyrroporphyrin vollkommen identisch; es muß also lediglich die andersartige Stellung der Carboxylgruppe im synthetischen Rhodoporphyrin diesen besonderen Einfluß haben. Bis jetzt haben sich isomere Porphyrine spektroskopisch nicht unterschieden; so sind die 4 Ätioporphyrine, die 4 Koproporphyrine, die Mesoporphyrine usw. völlig identisch, nur das Iso-uroporphyrin war auch um 1 $\mu\mu$ verschieden vom natürlichen Uroporphyrin. Dort muß der Unterschied bedingt sein durch die relative Stellung der Carboxylgruppen zueinander; im Iso-uroporphyrin sind je vier Säuregruppen einander zugekehrt, während im Uroporphyrin ein fortlaufender Wechsel zwischen Methyl- und Methylmalonsäure-Gruppe stattfindet, und muß in diesem Unterschied die Erklärung für die spektroskopische Differenz erblickt werden. Für die Synthese des natürlichen Rhodoporphyrins ergeben sich hieraus Anhaltspunkte. Wir werden vor allem die Rhodoporphyrine synthetisieren, in denen der Propionsäure-Rest und die Carboxylgruppe in Nachbarschaft stehen. Das wäre als Nr. 4, 9, 15 und 22, wobei 9 und 15

Digitized by Google

Hans Fischer** und **Anton Schormüller.

Synthese dreier Pyrroporphyrine, eines Rhodoporphyrins, Pyrro-ätio-porphyrins, sowie Deuteroporphyrins.

Fig. 1.
Methylester des Pyrroporphyrins 6.

Fig. 2.
Acetyl-pyrro-ätioporphyrin 8.

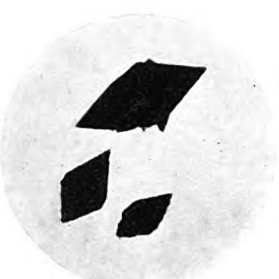


Fig. 3.
Rhodo-porphyrin 21.

Fig. 4.
Rhodo-porphyrin-dimethyl-ester 21.

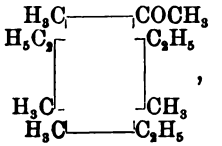
Digitized by Google

Digitized by Google

Bevorzugung verdienen, weil diese sich von Pyrro-ätioporphyrin III ableiten.

Das Rhodoporphyrin 21 wurde noch weiter charakterisiert durch seinen schön krystallisierenden Dimethylester (vgl. Fig. 4). Weiterhin wurde das schön krystallisierte Kupfersalz und Eisensalz gewonnen. Die Entstehung des Phyllins wurde qualitativ spektroskopisch konstatiert.

Nachdem die Synthese von Rhodoporphyrin 21 gelungen war, lag es nahe, ringsynthetisch die Synthese von Acetylporphyrinen zu versuchen und wir verschmolzen (3,5-Dimethyl-4-äthyl-pyrryl)-(3′,5′-dimethyl-4′-acetyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat und (3-Äthyl-4-methyl-5-brom-pyrryl)-(3′-äthyl-4′-methyl-5′-brom-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat (IIa) mit Bernsteinsäure. Auch hier gelang die Reaktion in der Siedehitze während 15 – 20 Sekunden. Die Ausbeute betrug 2—3 Proc. und steigt, wenn man das Acetylmethen der Bromierung unterwirft, wobei wieder ein Perbromid entsteht. Man sieht also auch hier wieder den Einfluß der negativen Gruppen auf die Perbromidbildung. Das 2-Acetyl-1,4,6,7-tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin folgender Konstitution:



das also von Pyrro-ätioporphyrin VIII (siehe S. 212) sich ableitet, krystallisiert gut (vgl. Tafel, Fig. 2); spektroskopisch erinnert der Körper sehr an Diacetyl-deuteroporphyrin.[1]) Auch hier ist wieder die starke Verschiebung des Spektrums nach Rot, die besonders auffällig beim ersten Streifen im Rot ist, hervorzuheben, ebenso wie beim Rhodoporphyrin. Negative Gruppen haben bis jetzt immer regelmäßig das Spektrum nach Rot zu verschoben, es werden wohl sicherlich bei Vorliegen von noch mehr Material daraus auch bestimmte Rückschlüsse für die Konstitution zu ziehen sein.

[1]) A. 468, 98 (1929).

Digitized by Google

Die Synthese weiterer Acetylporphyrine wird durchgeführt, sie sollen in die entsprechenden Carbinole übergeführt werden; auch hoffen wir von ihnen aus zu den Porphin-essigsäuren zu gelangen. In Pyrroporphyrin 21 bzw. sein Eisenkomplexsalz führten wir mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Zinntetrachlorid den Acetylrest ein und erhielten nach der Enteisenung das Acetyl-pyrroporphyrin. Auch dieses zeigt wieder, wie zu erwarten, im spektroskopischen Befund eine starke Verschiebung nach Rot und ist in allen Eigenschaften außerordentlich ähnlich dem mit Zeile nach der gleichen Methode erhaltenen Acetyl-pyrroporphyrin, über das demnächst Mitteilung erfolgt.

Wir haben dann noch das dem 2-Acetyl-porphin entsprechende 2-Carbäthoxy-1,4,6,7-tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin (entspricht VIII, S. 212) synthetisiert. Es krystallisiert sehr schön als Äthylester vom Schmelzp. 264°. Der Methylester hat den Schmelzp. 262°, gibt aber mit dem Äthylester Depression. Auch hier ist wieder die starke spektroskopische Verschiebung nach Rot bemerkenswert. Der Äthylester war nicht vollkommen rein wie der Spektralbefund beweist. In geringem Umfang ist bei der Synthese die Carbäthoxygruppe verseift und decarboxyliert worden. Der Methylester dagegen war auch spektroskopisch rein. Somit sind auch auf ringsynthetischem Wege Porphyrine mit negativen Gruppen zugänglich, die zuerst mit Herrn Grosselfinger[1]) erhalten worden waren.

Küster und Koppenhöfer hatten um dieselbe Zeit über die Synthese eines porphyrinähnlichen Stoffes[2]) berichtet; der ganzen Darstellung nach waren diese Angaben nicht sehr wahrscheinlich. Nach zahlreichen negativen Versuchen, den „porphyrinähnlichen" Stoff nach der Vorschrift der Autoren zu gewinnen, erhielten wir dann in der Folgezeit zweimal von Herrn Koppenhöfer Proben des „porphyrinähnlichen" Stoffes. Wir konnten feststellen, daß der Körper amorph war, keine Spur Porphyrin enthielt und daß ein Gemisch eines farblosen krystallisierenden basischen Körpers (Schmelzp. 182—183°), mit einer geringen Menge Farbstoff, der lediglich Methenspektrum gab, verunreinigt, vorlag.

[1]) Dissertation München 1927. [2]) B. 60, 1778 (1927).

Digitized by Google

Analytisches Pyrroporphyrin hatten wir seinerzeit zu Pyrro-ätioporphyrin[1]) decarboxyliert und in ihm eine freie Methingruppe nachgewiesen. Genau so wie das analytische Pyrroporphyrin verhielt sich bei der Decarboxylierung das synthetische Pyrroporphyrin 6. Wir hielten es aber doch für notwendig, auch synthetisch ein Pyrro-ätioporphyrin zu gewinnen und an ihm die Identität mit den „Abbau-pyrro-ätioporphyrinen" zu beweisen. Deshalb synthetisierten wir das 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthylporphin (Pyrro-ätioporphyrin VII), das gut krystallisiert und bei der Elementaranalyse die verlangte Zusammensetzung besaß. Spektroskopisch und in der Salzsäurezahl war kein Unterschied mit den analytischen Pyrro-ätioporphyrinen vorhanden; bei der Bromierung entstand ebenfalls ein Bromkörper, der in den Eigenschaften mit den bromierten Pyrro-ätioporphyrinen völlig identisch war. Das Pyrro-ätioporphyrin gibt ein gut krystallisiertes Hämin, das bemerkenswerterweise mit Natrium und Amylalkohol Chlorin gibt. Daß die Eisensalze der Ätioporphyrine mit Alkoholat erhitzt Chlorine geben, war schon früher mit Herrn Niemer festgestellt.[2])

Endlich berichten wir noch über die sehr eigenartige Beeinflussung des spektroskopischen Befundes bei Porphyrinen beim Erhitzen in Lösungsmitteln. Herr Schormüller beobachtete hierbei eine relativ starke Abhängigkeit der Lage der Absorptionsstreifen von der Temperatur. Mit Erhöhung tritt eine Verschiebung nach Rot ein, die sehr sinnfällig ist, wenn man z. B. in Phtalsäureesterlösung die spektroskopische Untersuchung der Porphyrine zwischen Zimmertemperatur und 200° durchführt. Durchschnittlich tritt eine Verschiebung von 0,34 $\mu\mu$ nach Rot auf 10° Temperaturdifferenz ein. Die Tabelle im experimentellen Teil gibt über einige solcher Verschiebungen nähere Auskunft.

Beim Abkühlen geht die ganze Erscheinung wieder zurück. Die Verschiebung ist so groß, daß für exakte

[1]) A. **466**, 216, 241 (1928).

[2]) Veröffentlichung erfolgt demnächst.

Digitized by Google

spektroskopische Untersuchungen unbedingt die Temperatur berücksichtigt werden muß. Wenn mit starken Lichtquellen in üblicher Weise gearbeitet wird, kann leicht eine Steigerung der Temperatur des Lösungsmittels um 20—30° erfolgen, was zu Fehlern führen kann. Bei der vergleichenden spektroskopischen Untersuchung durch Projektion der Spektren übereinander, wie wir sie seit Jahren ausführen, wird natürlich dieser Fehler ausgeschaltet. Besonders auffällig ist noch die Art der Veränderung des Spektrums. Es erfolgt nicht nur eine Verschiebung, sondern auch gleichzeitig eine prinzipielle Änderung der Spektralerscheinung, die bei den Porphyrinen besonders auffällig ist. Der zweite Streifen in Grün, der zwei Maxima zeigt, wird verwaschen und bei 200° wandelt sich das Porphyrinspektrum in ein typisches Rhodinspektrum um. In der Kälte bildet sich wieder die gewöhnliche Spektralerscheinung der Porphyrine zurück. Die Verschiebung des Spektrums beim Erwärmen tritt nicht nur in indifferenten Lösungsmitteln, sondern auch in saurer und alkalischer Lösung ein. In letzterer werden die Streifen in der Hitze sehr verwaschen. Für die Konstitution der Chlorophyllrhodine und Chlorine scheinen uns diese Beobachtungen vielleicht Anhaltspunkte zu geben. Schon früher war uns aufgefallen, daß die Rhodinspektren von Porphyrinen, die in der Konstitution weitgehend abweichen, spektroskopisch entweder identisch oder nahezu identisch sind. So ist z. B. das Spektrum des Mesorhodins und das des Rhodins der Monocarbonsäure 7 nicht zu unterscheiden [1]), obwohl ersteres einen Propionsäurerest mehr enthält. Erhitzt man Protoester auf 200°, so tritt ein Rhodinspektrum auf, das bei der Projektion mit den eben genannten Rhodinen keinerlei Unterschied zeigt. Es ist also der Einfluß der ungesättigten Seitenketten vollkommen ausgeschaltet, der ja bei den Porphyrinen sehr überzeugend ist, denn Proto- und Mesoporphyrinspektrum unterscheiden sich scharf und charakteristisch. Wir halten es deshalb derzeit für wahrschein-

[1]) A. 466, 255, vgl. auch 253 (1928).

Digitized by Google

lich, daß Rhodine (und wohl auch Chlorine), bzw. ihr Spektraltyp durch eine einfache Atomverlagerung der Porphyrine entstehen können und daß diese maßgebend ist für die spektroskopische Erscheinung.

Die spektroskopische Verschiebung in der Hitze ist nicht auf Porphyrine allein beschränkt, sondern wir konnten sie auch bei anderen Farbstoffen, z. B. aus der Anthrachinonreihe, finden. Das dreibandige Spektrum dieser geht in der Hitze in ein einbandiges über, in der Kälte regeneriert sich wieder das Ursprungsspektrum, wie bei den Porphyrinen. Diese Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir auch an dieser Stelle ergebenst für die uns zur Durchführung der Untersuchungen zur Verfügung gestellten Mittel.

Versuche.

Pyrroporphyrin-Synthesen.

Synthese des Pyrroporphyrins 6.

(5,3-Dimethyl-pyrryl)-(5'3'-dimethyl-4'-propionsäure-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

Man löst 1,7 g Kryptopyrrol-carbonsäure und 1,2 g 2,4-Dimethylpyrrol-aldehyd in 12 ccm Sprit unter schwachem Erwärmen und gibt dazu 1 ccm HBr. Beim Reiben erhält man einen dicken Krystallbrei, den man nach mehreren Stunden absaugt und mit wenig Sprit nachwäscht. Ausbeute: 85 Proc. d. Th. Gelbrote Krystalle vom Schmelzpunkt 223° (u. Z.).

Zur Analyse wurde zweimal aus Eisessig krystallisiert und bei 75° konstant getrocknet.

4,115 mg Subst.: 8,235 mg CO_2, 2,320 mg H_2O. — 3,809 mg Subst.: 0,270 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{16}H_{21}O_2N_2Br$	Ber.	C 54,37		H 6,00		N 7,93
	Gef.	„ 54,58		„ 6,25		„ 7,78.

Die freie Base erhält man durch Lösen des Bromhydrates in wenig Alkohol unter Zusatz von etwas Pyridin und Wasser.

Digitized by Google

Feine gelbe, zu Büscheln vereinigte Nädelchen. Schmelzpunkt 172° (ab 145° Dunkelfärbung).

Bromierung des Methens mit 1 Mol Brom. Man löst 0,4 g des Methenbromhydrates in heißem Eisessig, gibt 0,2 g Brom hinzu und erwärmt 5 Minuten auf 50°. Nach 6 Stunden Absaugen. Ausbeute 92 Proc. d. Th. Umkrystallisiert aus viel Eisessig hell ziegelrote Nadeln vom Schmelzp. 228—230°.

Zur Analyse aus Eisessig krystallisiert und bei 75° konstant getrocknet.

4,515 mg Subst.: 7,285 mg CO_2, 2,010 mg H_2O. — 3,553 mg Subst.: 0,220 ccm N (19°, 723 mm). — 9,695 mg Subst.: 8,630 mg AgBr.

$C_{16}H_{20}O_2N_2Br_2$	Ber.	C 44,44	H 4,67	N 6,49	Br 37,00
	Gef.	„ 44,01	„ 4,98	„ 6,92	„ 37,88.

Die Darstellung der freien Base nach den gewöhnlichen Methoden gelingt nicht. Man kann bei schnellem Arbeiten aus der Lösung des Methens in NaOH mit verdünntem HCl gelbe Flocken ausfällen, die beim Umkrystallisieren verschmieren.

Wird jedoch die Säuregruppe durch Kochen mit einer 5-proc. HBr-Lösung in absolutem Alkohol verestert, so erhält man aus dem HBr-Salz mit Alkohol und etwas NH_3 die freie Base des veresterten Methens in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 106°. Zur Analyse aus Alkohol krystallisiert.

4,515 mg Subst.: 9,210 mg CO_2, 2,405 mg H_2O. — 2,927 mg Subst.: 0,203 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{19}H_{25}O_2N_2Br$	Ber.	C 56,97	H 6,11	N 7,39	Br 21,08
	Gef.	„ 56,63	„ 5,96	„ 7,71	—

Bromierung des Methens mit 3 Mol Brom. Man erhitzt 0,4 g Methen mit 0,5 g Brom 15 Minuten im Wasserbad, wobei alles in Lösung geht. Beim Abkühlen rote Krystalle. Umkrystallisiert aus Eisessig schöne carminrote Nadeln, die bis 245° nicht schmelzen. Das höher bromierte Methen ist viel leichter löslich in Eisessig als das einfach bromierte. Die Ausbeute ist stark wechselnd.

4,840 mg Subst.: 6,445 mg CO_2, 1,720 mg H_2O. — 3,430 mg Subst.: 0,168 ccm N (19°, 722 mm). — 11,422 mg Subst.: 12,860 mg AgBr.

$C_{16}H_{19}O_2N_2Br_3$	Ber.	C 37,58	H 3,75	N 5,48	Br 46,93
	Gef.	„ 36,32	„ 3,98	„ 5,47	„ 47,91.

Die Reaktion mit Aceton auf Perbromid verläuft negativ.

Digitized by Google

Pyrroporphyrin 6.

Man schmilzt nach der gewöhnlichen Methode 1,17 g (5-Brom-4-äthyl-3-methyl-pyrryl)-(5'-brom-4'-äthyl-3'-methyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat mit 1,32 g (5,3-Dimethyl-pyrryl)-(5'3'-dimethyl-4'-propionsäure-pyrrolenyl)-methenbromhydrat und 3,5 g Bernsteinsäure. Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, der Rückstand in heißem Eisessig gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Nach Fraktionieren mit Äther und Salzsäure krystallisiert man aus Äther. Ausbeute 200 mg = 15 Proc. d. Th. In Ätherlösung neigt das Porphyrin dazu, übersättigte Lösungen zu bilden und krystallisiert dann daraus in prismatischen Nadeln.

Die HCl-Zahl ist 1,5. Bei Verwendung des einfach bromierten Methens wird die Ausbeute nicht wesentlich besser, dafür erhält man nebenher etwas gebromtes Porphyrin (sehr hohe HCl-Zahl).

Spektrum des bromierten Pyrroporphyrins in Äther–Eisessig: I. 621,1; II. sehr schwach 611,8; III. 594,6; IV. 576,2; V. 566,4; VI. 531,6; VII. 499,6; E.-Abs. 438.

Reihenfolge der Intensität: VII, VI, V, I, IV, III, II.

Spektrum in 10-proc. HCl (verwaschen): I. 593,2; II. 549,9; E.-Abs. 427.

Zur Analyse wurde das Pyrroporphyrin aus Äther krystallisiert und bei 100° konstant getrocknet.

4,980 mg Subst.: 13,380 mg CO_2, 3,105 mg H_2O. — 3,252 mg Subst.: 0,340 ccm N (17°, 710 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 74,92	„ 6,97	„ 11,58.

Spektrum in Äther–Eisessig:

I. $\underbrace{625{,}1—619{,}2}_{622{,}1}$; II. sehr schwach 612,5; III. 596,0;

IV. $\underbrace{580{,}7—572{,}2}_{576{,}5}$; V. $\underbrace{569{,}8—564{,}6}_{567{,}2}$; VI. sehr schwach 558,3;

VII. $\underbrace{532{,}0—528{,}5}_{530{,}3}$; VIII. $\underbrace{508{,}6—479{,}4}_{494{,}0}$; E.-Abs. 437.

Reihenfolge der Intensität: I, VII, VIII, V, IV, III, II, VI.

Spektrum in 2-proc. HCl:

I. $\underbrace{593{,}8—582{,}5}_{588{,}2}$; II. $\underbrace{558{,}7—533{,}0}_{545{,}9}$; E.-Abs. 437,0.

Digitized by Google

Beim Übereinanderprojizieren von analytischem Pyrro- mit Pyrroporphyrin 6 erwiesen sich die beiden Porphyrine als vollkommen identisch und deutlich verschieden von den Porphin-tetramethyl-triäthyl-monopropionsäuren (Verschiebung nach Rot um 1 $\mu\mu$).

Ester des Pyrroporphyrins 6. Man verestert nach der gewöhnlichen Methode mit Methylalkohol–Salzsäure und krystallisiert aus Chloroform–Methylalkohol. Lange prismatische Nadeln vom Schmelzp. 228°. Depression mit analytischem Pyrroporphyrin-ester 9°. Die HCl-Zahl des Esters ist 2,5.

4,612 mg Subst.: 12,735 mg CO_2, 3,085 mg H_2O. — 2,500 mg Subst.: 0,247 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,24	„ 7,29	„ 11,08.

Spektrum in Äther-Eisessig:

I. $\underbrace{626{,}3—617{,}2}_{621{,}8}$; II. 613,0; III. $\underbrace{598{,}8—594{,}2}_{596{,}5}$; IV. $\underbrace{580{,}5—570{,}1}_{575{,}3}$;
V. $\underbrace{569{,}4—563{,}1}_{566{,}3}$; VI. 557,5; VII. $\underbrace{536{,}8—527{,}0}_{531{,}9}$; VIII. $\underbrace{510{,}0—478{,}5}_{494{,}5}$;
E.-Abs. 440,5.

Spektrum in 5-proc. HCl:

I. $\underbrace{591{,}4—583{,}6}_{587{,}5}$; II. 568,0; III. $\underbrace{555{,}8—533{,}3}_{544{,}6}$; E.-Abs. 434,5.

Kupfersalz. Man erwärmt die Lösung des Porphyrins in Eisessig mit einer Kupferacetatlösung in Eisessig fünf Minuten am Wasserbad und läßt erkalten. Rotviolette Krystalle. Schmelzpunkt über 300°.

5,220 mg Subst.: 12,705 mg CO_2, 2,005 mg H_2O, 0,730 mg CuO. — 3,101 mg Subst.: 0,280 ccm N (17°, 710 mm).

$C_{31}H_{32}O_2N_4Cu$	Ber.	C 66,92	H 5,83	N 10,08	Cu 11,46
	Gef.	„ 66,38	„ 5,58	„ 9,76	„ 11,17.

Hämin. Man kocht die Lösung des Porphyrins in Eisessig mit einer Lösung von Ferroacetat und etwas NaCl in Eisessig kurz auf. Beim Erkalten violette parallelogrammförmige Blättchen.

2,767 mg Subst.: 0,240 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{31}H_{32}O_2N_4FeCl$ Ber. N 9,60 Gef. N 9,73.

Digitized by Google

Die *Decarboxylierung des Pyrroporphyrins 6* ist bereits beschrieben.[1])

Phyllin des Pyrroporphyrin-esters 6.

Man übergießt einige Milligramm des Esters mit etwas Grignardlösung, schüttelt bis zur Lösung und zersetzt mit Ammoniumchlorid. Man erhält so eine rosenrote, stark fluorescierende Lösung des Phyllins.

Spektrum in Äther: I. $\underbrace{586{,}1-524{,}8}_{555{,}5}$; II. $\underbrace{550{,}9-534{,}8}_{542{,}9}$; E.-Abs. 423.

Rhodin aus dem Pyrroporphyrin 6.

Man löst das Porphyrin in konz. Schwefelsäure und erwärmt es 80 Minuten im kochenden Wasserbad. Dann gießt man auf Eis, nimmt mit Äther und Salzsäure auf und fraktioniert bis zum Verschwinden des Porphyrinstreifens mit Äther und Salzsäure. Zur Analyse aus Äther krystallisiert dunkel-blauviolette, verfilzte Nadeln. Die HCl-Zahl ist 4.

4,210 mg Subst.: 12,005 mg CO_2, 2,475 mg H_2O. — 1,986 mg Subst.: 0,220 ccm N (17°, 724 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$-H_2O	Ber.	C 78,10	H 6,77	N 11,76
	Gef.	„ 77,77	„ 6,58	„ 12,42.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{640{,}5-631{,}4}_{636{,}0}$; II. verwaschen $\underbrace{585{,}9-578{,}5}_{582{,}2}$; III. verwaschen $\underbrace{548{,}7-537{,}4}_{543{,}1}$; IV. $\underbrace{516{,}1-499{,}5}_{507{,}8}$; E.-Abs. 437.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, III, II.

Spektrum in 5-proc. HCl:

I. $\underbrace{628{,}8-611{,}2}_{620{,}0}$; II. $\underbrace{573{,}0-557{,}8}_{565{,}4}$; E.-Abs. 445.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Kupfersalz des Pyrro-rhodins 6. Man löst das Rhodin in Chloroform, dampft bis zur Bildung einer Haut ein und gibt ein paar Tropfen einer Kupferacetatlösung in Eisessig

[1]) H. Fischer u. Treibs, A. **446**, 241 (1928).

Digitized by Google

hinzu und läßt krystallisieren. Das Kupfersalz läßt sich schlecht umkrystallisieren.

4,806 mg Subst.: 0,707 mg CuO. — 2,225 mg Subst.: 0,206 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{31}H_{30}ON_4Cu$ Ber. Cu 11,82 N 10,42
Gef. „ 11,75 „ 10,34.

Spektrum in Äther: I. $\underbrace{594{,}8-572{,}1}_{584{,}0}$ ... 562,7; II. verwaschen $\underbrace{549{,}3-523{,}8}_{536{,}6}$; E.-Abs. 445.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Chlorin aus dem Pyrroporphyrin 6.

30 mg Pyrroporphyrin in 4 ccm Pyridin und 10 ccm 10-proc. Natriumäthylat werden $3^1/_2$ Stunden in der Silberhülse auf 180—190° erhitzt. Man säuert nach dem Öffnen der Röhre sofort an (Porphyrinbildung!) und fraktioniert. Man erhält so eine grasgrüne Lösung des Chlorins; in HCl löst es sich mit schöner dunkelblauer Farbe.

Spektrum in Äther: I. $\underbrace{656{,}3-629{,}9}_{643{,}1}$; II. 614,8; III. $\underbrace{595{,}9-584{,}1}_{590{,}0}$; IV. sehr schwach 565,1; V. 542,3; VI. $\underbrace{521{,}2-516{,}4}_{518{,}8}$; VII. $\underbrace{501{,}7-476{,}1}_{488{,}9}$; E.-Abs. 428,5.

Spektrum in 10-proc. HCl: I. $\underbrace{648{,}3-623{,}1}_{635{,}7}$; II. schwach 587,8; III. schwach 547,0; IV. $\underbrace{527{,}0-517{,}0}_{522{,}0}$; E.-Abs. 433.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, III, II.

Der Vergleich mit dem Chlorin aus analytischem Pyrroporphyrin ergab vollkommene Übereinstimmung der beiden Spektren.

Darstellung des Pyrroporphyrins 21.

Man erhält beim Schmelzen des (3-Äthyl-4-methyl-5-brom-pyrryl)-(3′-äthyl-4′-methyl-5′-brom-pyrrolenyl)-methens mit dem unbromierten Methen aus 2,4-Dimethylpyrrol-aldehyd und Kryptopyrrol-carbonsäure in äquimolekularen Mengen mit der 2—3 fachen Menge Bernsteinsäure bei 180—200° das Porphyrin in einer Ausbeute von 10—12 Proc. Bei

Digitized by Google

Anwendung von Brenzweinsäure statt Bernsteinsäure gestaltet sich die Darstellung wesentlich einfacher und die Aufarbeitung ist viel bequemer; auch erreicht man dabei bis zu 15 Proc. d. Th. an Porphyrin.

In allen seinen Eigenschaften ist das Porphyrin dem Pyrroporphyrin 6 ganz gleich.

4,318 mg Subst.: 11,930 mg CO_2, 2,545 mg H_2O (Spur Asche). — 3,610 mg Subst.: 0,363 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 75,79	„ 6,63	„ 11,30.

Spektrum in Äther: I. $\underbrace{625{,}8-617{,}5}_{622{,}1}$; II. 610,3; III. 595,8; IV. 577,6; V. 566,9; VI. 557,3; VII. 526,8; VIII. 494,3; IX. 466,1 E.-Abs. 437,5.

Spektrum in 5-proc. HCl: I. 589,6; II. 569,7; III. 546,3; E.-Abs. 421,5.

Ester von Pyrroporphyrin 21.

Man verestert mit Methylalkohol–Salzsäure in der Hitze und krystallisiert den Ester aus Chlorofom–Methylalkohol. Schmelzp. 218—219°.

4,980 mg Subst.: 12,260 mg CO_2, 2,850 mg H_2O. — 3,314 mg Subst.: 0,318 mm N (16°, 728 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,27	„ 7,17	„ 11,11.

Spektrum in Äther: I. 621,8; II. sehr schwach 612,2; III. 595,2; IV. 575,1; V. 566,7; VI. sehr schwach 557,0; VII. 527,3; VIII. 494,1; E.-Abs. 429,5.

Reihenfolge der Intensität: I, VII, VIII, V, IV, III, II, VI.

Spektrum in 5-proc. HCl:

I. $\underbrace{595{,}2-584{,}8}_{580{,}4}$; II. $\underbrace{557{,}4-535{,}4}_{546{,}4}$; E.-Abs. 431.

Hämin von Pyrroporphyrin 21. Es wurde auf dem üblichen Weg in Eisessig mit Ferroacetat und NaCl erhalten und bildet schöne blau-schwarze tafelförmig übereinandergelagerte Blättchen.

4,534 mg Subst.: 10,500 mg CO_2, 2,140 mg H_2O, 0,630 mg Fe_2O_3.

$C_{31}H_{32}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 63,74	H 5,53	Fe 9,57
	Gef.	„ 63,16	„ 5,29	„ 9,72.

Digitized by Google

Spektrum in Pyridin + 1 Tropfen Hydrazinhydrat:
I. $\underbrace{550{,}4-543{,}7}_{547{,}1}$; II. $\underbrace{525{,}5-514{,}7}_{520{,}1}$; E.-Abs. 476.

Kupfersalz. Darstellung wie bei Pyrroporphyrin 6. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Cu-Salz sintert von 270° ab und schmilzt gegen 300°.

4,187 mg Subst.: 0,588 mg CuO.

$C_{31}H_{32}O_2N_4Cu$ Ber. Cu 11,16 Gef. Cu 11,22.

Spektrum in Äther:
I. $\underbrace{567{,}3-553{,}7}_{561{,}0}$; II. $\underbrace{531{,}3-516{,}6}_{523{,}9}$; E.-Abs. 430.

Rhodin aus dem Pyrroporphyrin 21.

Darstellung wie bei Pyrroporphyrin 6. Die Ausbeute beträgt etwa 40 Proc. des angewandten Porphyrins. Zur Analyse aus Äther, dann aus Chloroform–Methylalkohol krystallisiert und bei 60° konstant getrocknet.

1,955 mg Subst.: 0,213 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$–H_2O Ber. N 11,76 Gef. N 12,11.

Einführung der Acetylgruppe in das Pyrroporphyrin 21.

Man löst 100 mg Pyrroporphyrin-hämin in 10 ccm Essigsäureanhydrid und fügt 0,6 ccm Zinntetrachlorid hinzu. Nach 10—12 Minuten Schütteln wird mit viel Wasser verdünnt, das ausgeflockte Porphyrin abfiltriert und mit Eisessig–Bromwasserstoff bei 40° im zugeschmolzenen Rohr während 5 Stunden enteisent. Man fraktioniert sorgfältig mit Äther–Salzsäure und krystallisiert aus Pyridin–Eisessig um.

Zur Analyse noch zweimal umkrystallisiert und bei 75° konstant getrocknet.

4,732 mg Subst.: 12,670 mg CO_2, 2,935 mg H_2O. — 2,428 mg Subst.: 0,230 ccm N (15°, 720 mm).

$C_{33}H_{36}O_3N_4$	Ber. C 73,84	H 6,77	N 10,45
	Gef. „ 73,03	„ 7,10	„ 10,64.

Spektrum in Äther–Pyridin: I. stark verwaschen $\underbrace{640{,}6-634{,}6}_{637{,}6}$;

Digitized by Google

II. verwaschen 587,9—581,6; 584,8 III. 579,0—571,8; 575,4 IV. 553,9—540,7 ... 547,3 535,0; V. verwaschen 515,6—500,0; 508,1 E.-Abs. 435,5.

Reihenfolge der Intensität: IV, V, III, II, I.

Spektrum in 5-proc. HCl: I. 609,9—599,0; 604,5 II. 564,4—544,4; 554,4 E.-Abs. 430.

Darstellung von Pyrroporphyrin 18.

Man schmilzt 0,37 g des (3-Äthyl-4-methyl-5-brompyrryl)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brom-methyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrats, das man als den in Chloroform leicht löslichen Anteil aus dem bromierten Kryptopyrrol-methen isolieren kann, mit 0,25 g des Methens aus 2,4-Dimethylpyrrol-aldehyd und Opsopyrrol-carbonsäure bei 180—200° 30 Minuten mit 1,5 g Bernsteinsäure. Das gebildete Porphyrin-Gemisch besteht aus Ätio- und Pyrroporphyrin und wird zuerst durch Fraktionieren vollkommen methenfrei gemacht, dann wird mit NaOH aus der ätherischen Lösung das Pyrroporphyrin ausgeflockt, wobei das Ätioporphyrin in Lösung bleibt. Das ausgeflockte Porphyrin wird abgenutscht, in Salzsäure gelöst, nochmals fraktioniert und zur Analyse aus Äther krystallisiert, bei 110° konstant getrocknet.

4,990 mg Subst.: 13,755 mg CO_2, 3,175 mg H_2O. — 3,029 mg Subst.: 0,314 ccm N (17°, 710 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber.	C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef.	„ 75,18	„ 7,12	„ 11,20.

Ester von Pyrroporphyrin 18. Man erhält den Ester durch Verestern mit Methylalkohol—Salzsäure. Sein Schmelzpunkt liegt bei 248°; der Mischschmelzpunkt mit analytischem Pyrroporphyrin ergibt 40° Depression.

Spektrum in Äther: I. 622,2; II. 611,5; III. 595,3; IV. 576,7; V. 566,9; VI. sehr schwach 558,3; VII. 527,1; VIII. 493,5; E.-Abs. 438,5.

Spektrum in 5-proc. HCl: I. 589,2; II. 545,9; E.-Abs. 425,5.

Darstellung von Rhodoporphyrin 21.

(5,3-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-(5',3'-dimethyl-4'-propionsäure-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

Man erhält aus 2,55 g Kryptopyrrol-carbonsäure und 3,0 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxy-5-formylpyrrol nach der

Digitized by Google

üblichen Methode mit Alkohol und Bromwasserstoffsäure 5,50 g des sehr gut krystallisierenden Methen-bromhydrats.

Zur Analyse aus Eisessig krystallisiert und bei 75° konstant getrocknet. Schmelzp. 205°.

3,491 mg Subst.: 6,88 mg CO_2, 1,835 mg H_2O. — 3,897 mg Subst.: 0,226 ccm N (16°, 720 mm). — 11,340 mg Subst.: 4,600 mg AgBr.

$C_{19}H_{24}O_4N_2Br$	Ber.	C 53,63	H 5,93	N 6,59	Br 18,80
	Gef.	„ 53,75	„ 5,88	„ 6,34	„ 17,67.

Bromierung des Methens.

Beim Bromieren von 1 g Methenbromhydrat mit 1 g Brom erhält man bei kurzem Erwärmen am Wasserbad 1,1 g eines Perbromides, das bei 164° schmilzt, mit Aceton starke Entwicklung von Bromaceton gibt und nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 203—206° schmilzt.

9,047 mg Subst.: 6,520 mg AgBr.

$C_{19}H_{24}O_4N_2Br_2$ Ber. Br 34,67 Gef. Br 30,67.

Bromiert man 1 g dieses Perbromid–Bromhydrates mit 1 g Brom (= 2 Mol) in Eisessig durch 15 Minuten langes Kochen unter Rückfluß weiter, so erhält man 0,9 g eines Methens vom Schmelzp. 219°, das kein Perbrom enthält und nach Umkrystallisieren aus Aceton seinen Schmelzpunkt nicht verändert.

Zur Darstellung der freien Base aus dem unbromierten Methenbromhydrat verestert man zuerst die freie Säuregruppe: Man kocht 0,75 g des Bromhydrats mit einer 10-proc. absoluten alkoholischen Lösung von Bromwasserstoff 10 Minuten am Wasserbad unter Rückfluß. Dabei scheidet sich schon in der Hitze das veresterte Methen aus. Dieses bildet haarfeine, sehr lange gelbe Nadeln und ist in Alkohol schwer, in Äther unlöslich. Schmelzp. 169°.

4,903 mg Subst.: 9,965 mg CO_2, 2,810 mg H_2O. — 2,683 mg Subst.: 0,161 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{20}H_{24}N_2O_4Br$	Ber.	C 55,61	H 6,45	N 6,18
	Gef.	„ 55,43	„ 6,41	„ 6,63.

Die freie Base schmilzt bei 100°.

Monoäthylester von Rhodoporphyrin 21.

Die Darstellung von Porphyrinen mit negativen Gruppen zeigt erhebliche Schwierigkeiten. Schon das Deutero- und

Digitized by Google

alle Pyrroporphyrine, die beide 2 bzw. 1 freie CH-Gruppe enthalten, lassen sich nur mit relativ schlechter Ausbeute gewinnen.

Man erhitzt je 0,5 g von (3,5-Dimethyl-4-carbäthoxy-pyrryl)-(3',5'-dimethyl-4'-propionsäure-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat und (3-Äthyl-4-methyl-5-brom-pyrryl)-(3'-äthyl-4'-methyl-5'-brom-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat mit 1 g Bernsteinsäure über freier Flamme schnell zum Schmelzen. Unter lebhafter HBr-Entwicklung entsteht eine ölige Schmelze, die man nach einer Minute in kaltes Wasser taucht, wobei die Bernsteinsäure sofort in Lösung geht. Das ausgeflockte Porphyrin, vermengt mit Kohle und nicht umgesetztem Methen, wird abfiltriert, in Pyridin gelöst und nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Durch Fraktionieren mit Salzsäure und Äther ist es leicht rein zu erhalten, weil es eine hohe HCl-Zahl hat (etwa 6—7). Ausbeute 4—6 Proc. d. Th. Schmelzpunkt aus Äther 290°.

Rhodoporphyrin 21.

Man löst den Mono-äthylester in wenig Pyridin, gibt ein paar Tropfen methylalkoholische Kalilauge dazu und kocht 2—3 mal auf. Man erhält eine schöne grün-blau durchscheinende, in dicker Schicht rote Lösung des Komplexsalzes, die in Wasser gegossen und fraktioniert wird. Aus Pyridin–Äther krystallisiert das Porphyrin in großen, violetten Rhomben. Es löst sich sehr schwer in Äther und flockt beim Einengen sehr schnell aus. Auch in Eisessig ist es fast unlöslich. Die HCl-Zahl ist 3,5—4.

Zur Analyse aus Äther krystallisiert und bei 120° konstant getrocknet.

4,649 mg Subst.: 12,130 mg CO_2, 2,765 mg H_2O. — 3,175 mg Subst.: 0,299 ccm N (18°, 718 mm).

$C_{32}H_{34}O_4N_4$	Ber.	C 71,34	H 6,37	N 10,41
	Gef.	„ 71,16	„ 6,66	„ 10,44.

Das Spektrum ist beim Übereinanderprojizieren mit natürlichem Rhodoporphyrin seiner ganzen Anordnung nach, wie Anzahl, Ausbildung und Intensität der Streifen, vollkommen identisch. Auch die Lage der Streifen deckt sich vollkommen, nur der erste Streifen ist sehr wenig, aber deutlich nach Rot verschoben (von 634 $\mu\mu$ auf

Digitized by Google

634,9 $\mu\mu$). Man kann sich leicht vorstellen, daß eine besondere Lage der beiden Säuregruppen zueinander im natürlichen Rhodoporphyrin diese Abweichung bedingt. Das Spektrum in 10-proc. HCl ergibt beim Übereinanderprojizieren vollkommene Übereinstimmung.

Spektrum in Pyridin–Äther: I. $\underbrace{638{,}3—631{,}4}_{634{,}8}$; II. sehr schwach 622,3; III. sehr schwach 601,6; IV. $\underbrace{590{,}8—579{,}2}_{585{,}0}$; V. $\underbrace{576{,}8—570{,}2}_{573{,}5}$; VI. $\underbrace{555{,}5—533{,}7}_{544{,}6}$; VII. $\underbrace{520{,}4—490{,}0}_{505{,}2}$; VIII. sehr schwach 476,7; E.-Abs. sehr scharf 444.

Reihenfolge der Intensität: VI, VII, V, I, IV, II, III, VIII.

Spektrum in 10-proc. HCl:
I. $\underbrace{609{,}5—598{,}7}_{604{,}1}$; II. $\underbrace{565{,}3—549{,}7}_{557{,}5}$ ... 539,5; E.-Abs. 433.

Das Rhodoporphyrin 21 löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und Ammoniak. Das Spektrum dieser Lösung ist stark verwaschen. I. 617,4; II. 557,2; III. 538,3; IV. 502,7; E.-Abs. 438.

Rhodoporphyrin-dimethylester.

Man läßt das Porphyrin 12 Stunden in methylalkoholischer Salzsäure stehen, reibt den Ester in Äther, schüttelt mit verdünnter Natronlauge durch und krystallisiert dann aus Äther. Der Ester kommt in langen Nadeln vom Schmelzp. 218° heraus. Die HCl-Zahl ist 7. Er ist bedeutend leichter löslich als das freie Porphyrin.

4,291 mg Subst.: 11,330 mg CO_2, 2,700 mg H_2O. — 2,601 mg Subst.: 0,236 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{34}H_{38}O_4N_4$	Ber.	C 72,05	H 6,76	N 9,89
	Gef.	„ 72,01	„ 7,04	„ 10,05.

Spektrum in Pyridin–Äther: I. 635,3; II. sehr schwach 601,0; III. 586,7; IV. 574,9; V. 544,2; VI. 505,8; E.-Abs. 439.

Reihenfolge der Intensität; V, VI, IV, I, III, II.

Spektrum in 10-proc. HCl: I. 604,5; II. sehr schwach 582,1; III. 558,1; E.-Abs. scharf 430,7.

Reihenfolge der Intensität: III, I, II.

Kupfersalz des Esters. Man löst den Ester in heißem Chloroform, gibt eine heiße Lösung von Kupferacetat in Methylalkohol hinzu und läßt erkalten. Schöne, lange, rote Nadeln, die, aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert, bei 239° schmelzen. Ausbeute sehr gut.

Digitized by Google

4,552 mg Subst.: 10,695 mg CO_2, 2,360 mg H_2O, 0,367 mg CuO.

$C_{34}H_{36}O_4N_4Cu$ Ber. C 64,98 H 5,78 N 8,92 Cu 10,12
Gef. „ 64,08 „ 5,80 „ — „ 10,88.

Spektrum in Pyridin-Äther: I. $\underbrace{583,7-569,3}_{576,5}$; II. sehr schwach 559; III. $\underbrace{543,5-527,3}_{535,4}$ ... 513,1; E.-Abs. 426.

Reihenfolge der Intensität: I, III, II.

Hämin. Darstellung nach der üblichen Methode in Eisessig mit Ferroacetat und Natriumchlorid. Schmelzp. 306°.

4,790 mg Subst.: 0,585 mg Fe_2O_3.

$C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$ Ber. Fe 8,52 Gef. Fe 8,54.

Spektrum in Pyridin mit 1 Tropfen Hydrazinhydrat:

I. $\underbrace{574,5-556,8}_{565,7}$; II. $\underbrace{535,6-518,6}_{527,1}$; III. sehr schwach $\underbrace{495,7-478,5}_{487,1}$; E.-Abs. 450.

Reihenfolge der Intensität: I, II, III.

Phyllin. Man löst einige mg des Esters in einem Tropfen absoluten Pyridin, gibt mehrere ccm Grignard-Lösung dazu und schüttelt kurze Zeit. Nach dem Zersetzen mit Ammoniumchloridlösung erhält man eine grünstichig rote Lösung mit stark roter Fluorescenz.

Spektrum in Pyridin-Äther (verwaschen):

I. $\underbrace{603,6-595,3}_{599,5}$; II. $\underbrace{559,1-549,1}_{554,1}$; E.-Abs. scharf 437.

Decarboxylierung von Rhodoporphyrin 21.

Man erhitzt das freie Porphyrin im Vakuum zum Schmelzen, wobei unter Aufschäumen CO_2 entweicht und ein nicht unbeträchtliches Sublimat entsteht. Nach dem Nachlassen der CO_2-Entwicklung nimmt man in Pyridin auf und fraktioniert das in guter Ausbeute entstandene Pyrroporphyrin, das vollkommen identisch ist mit dem analytischen und den synthetischen Pyrroporphyrinen. Nebenher entsteht nur in geringer Menge ein vollkommen decarboxyliertes Porphyrin.

Die Decarboxylierung gelingt auch sehr leicht mit methylalkoholischer KOH in Pyridinlösung während fünf Stunden im Bombenrohr (bei 180—190°). Die Ausbeute ist dabei fast quantitativ und liefert nur Pyrroporphyrin, das

Digitized by Google

wieder vollkommen identisch ist mit den anderen Pyrroporphyrinen.

2. Acetyl-1,4,6,7-tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin („Acetyl-pyrro-ätioporphyrin").

Verschiedene Versuche, durch Verschmelzen von (3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl)-(3',5'-dimethyl-4'-acetylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat und (3-Äthyl-4-methyl-5-brom-pyrryl)-(3'-äthyl-4'-methyl-5'-brompyrrolenyl)-methen-bromhydrat mit Bernsteinsäure im Ölbad bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Schmelzdauer ein Acetylporphyrin zu erhalten, schlugen fehl. Erhitzt man jedoch nach der beim Rhodoporphyrin 21 angegebenen Vorschrift die beiden Methene mit Bernsteinsäure, so erhält man in dem Schmelzprodukt das Spektrum eines Acetylporphyrins. Durch sorgfältiges Fraktionieren und Umkrystallisieren aus Eisessig–Äther erhält man es ganz rein und frei von den geringen Mengen des nebenher gebildeten Ätioporphyrins. Die Ausbeute wechselt stark und beträgt 2—3 Proc. d. Th. Etwas besser wird die Ausbeute beim Bromieren des verwendeten Acetylmethens, wobei man ein Perbromid erhält.

Aus Eisessig–Äther erhält man das Porphyrin in derben, kreuzförmig übereinander gelagerten Prismen, die bei 290° noch nicht schmelzen.

4,451 mg Subst.: 11,220 mg CO_2, 2,620 mg H_2O. — 3,403 mg Subst.: 0,367 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{32}H_{36}N_4O$	Ber.	C 78,00	H 7,37	N 11,38
	Gef.	„ 77,33	„ 7,41	„ 11,74.

Das Spektrum des Acetylporphyrins ist stark verwaschen und nur die Endabsorption sehr scharf. Besonders der erste Streifen ist nur ganz schwach ausgebildet und in verdünnter Lösung kaum sichtbar.

Spektrum in Pyridin–Äther: I. $\underbrace{642{,}7—634{,}5}_{638{,}6}$; II. sehr schwach 623,0; III. 593,0 .. $\underbrace{580{,}5—571{,}1}_{575{,}8}$; IV. $\underbrace{556{,}2—535{,}8}_{546{,}0}$; V. $\underbrace{519{,}4—497{,}0}_{508{,}2}$; E.-Abs. 493,5.

Reihenfolge der Intensität: IV, V, III, I, II. Spektrum in 10-proc. HCl:

Digitized by Google

I. $\underbrace{613{,}1-600{,}5}_{607{,}8}$; II. $\underbrace{564{,}1-550{,}9}_{557{,}5}$... 539,2; E.-Abs. scharf 433,5.

Bei der Darstellung des Acetylporphyrins tritt neben Ätioporphyrin in ziemlich beträchtlicher Menge ein Porphyrin mit hoher HCl-Zahl (etwa 7—8) auf, das isoliert und zur Analyse gebracht wurde. Das Spektrum ist sehr ähnlich dem Ätiospektrum, in saurer Lösung jedoch deutlich nach links verschoben:

Spektrum in Äther-Pyridin:

I. 622,5; II. schwach 595,8; III. 577,4; IV. 568,4; V. 535,8; VI. 501,0; E.-Abs. 439.

Spektrum in 10-proc. HCl: I. $\underbrace{600{,}9-594{,}7}_{597{,}8}$; II. $\underbrace{560{,}6-546{,}0}_{553{,}3}$;

E.-Abs. 437.

4,395 mg Subst.: 10,040 mg CO_2; 2,590 mg H_2O; 1,953 mg Subst.: 0,190 ccm N (18°, 719 mm).

Gef. C 62,30 H 6,59 N 10,57.

(3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl)-(3',5'-dimethyl-4'-acetylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

Man kondensiert 1,5 g Kryptopyrrol-aldehyd mit 1,4 g 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol in Alkohol mit Bromwasserstoffsäure. Nach längerem Reiben oder Animpfen krystallisiert das Methen aus. Ausbeute 1,9 g. Schmelzp. 237° (u. Z.).

4,930 mg Subst.: 10,550 mg CO_2, 2,995 mg H_2O. — 3,572 mg Subst.: 0,265 ccm N (19°, 725 mm). — 11,432 mg Subst.: 6,100 mg AgBr.

$C_{17}H_{23}ON_2Br$	Ber.	C 58,00	H 6,60	N 7,98	Br 22,76
	Gef.	„ 58,36	„ 6,80	„ 8,08	„ 22.71.

Darstellung der freien Base. Man löst das HBr-Salz in wenig heißem Sprit, gibt einige Tropfen Ammoniak und Wasser hinzu und läßt langsam erkalten. Hellgelbe, rechteckige Blättchen vom Schmelzp. 159°.

4,878 mg Subst.: 12,750 mg CO_2, 3,500 mg H_2O.

$C_{17}H_{22}ON_2$	Ber.	C 71,95	H 8,06	N 9,33
	Gef.	„ 71,33	„ 8,03	„ —

Bromierung des Acetylmethens mit 2 Mol Brom.

Durch Bromieren von 1 g Methen-bromhydrat mit 1 g Brom in Eisessig bei 40—50° erhält man dünne, gelbrote

Digitized by Google

Blättchen in fast theoretischer Ausbeute. Schmelzp. 202° (u. Z.).

Beim Übergießen mit Aceton erhält man deutlich den Geruch des Bromacetons, es liegt also ein Perbromid vor.

Stellt man daraus die freie Base her, so erhält man Blättchen vom Schmelzp. 159°, die mit der freien Base des unbromierten Methens keine Schmelzpunktsdepression ergeben.

Analyse des Perbromids. 11,055 mg Subst.: 12,140 mg AgBr.

$C_{17}H_{23}ON_2Br_3$ Ber. Br 47,11 Gef. Br 46,73.

2-Carbäthoxy-1,4,6,7-tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin.

Die Darstellung gelingt auch hier nach der beim Rhodoporphyrin 21 angegebenen Vorschrift. Man darf nur ganz kurz erhitzen, da sonst die Carbäthoxygruppe verseift und decarboxyliert wird. Man krystallisiert am besten aus Äther. Schmelzp. 264°.

Bei kurzem Kochen des Äthylesters in Pyridin mit etwas konz. methylalkoholischem Kali tritt Verseifung ein.

Spektrum des freien Porphyrins in Äther–Pyridin:

I. 634,9; II. sehr schwach 623,8; III. sehr schwach 601,4; IV. 585,0; V. 574,5; VI. 544,8; VII. 506,8; VIII. sehr schwach 478,2; E.-Abs. 447.

Reihenfolge der Intensität: VI, VII, V, I, IV, III, II, VIII.

Spektrum in 10-proc. HCl: I. $\underbrace{609{,}0—600{,}0}_{604{,}5}$; II. $\underbrace{562{,}0—551{,}5}_{556{,}8}$ ... 539,4; E.-Abs. 430.

Methylester. Darstellung durch Verestern mit Methylalkohol–Salzsäure und Krystallisieren aus Äther. Schmelzpunkt 262°. HCl-Zahl ist 8,5.

Der Ester löst sich beim Erwärmen in 20-proc. HCl mit schön blaustichig roter Farbe und kommt beim Erkalten als Chlorhydrat heraus.

5,495 mg Subst.: 15,140 mg CO_2, 3,585 mg H_2O. — 2,858 mg Subst.: 0,276 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,15	„ 7,30	„ 10,70.

Digitized by Google

Spektrum in Äther–Pyridin: I. 637,7—633,4 (635,6); II. sehr schwach 601,4; III. 587,6—580,2 (583,9); IV. 577,5—572,0 (574,8); V. 552,1—538,7 (545,4) ... 535,2; VI. 522,1 ... 517,7—501,5 (509,6) ... 493,7; E.-Abs. 437,5.

Reihenfolge der Intensität: V, VI, IV, I, III, II.

Spektrum in 10-proc. HCl (verwaschen):

I. 610,5—601,3 (605,9); II. 562,3—552,5 (557,4) ... 541,3; E.-Abs. 427.

(3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl)-(3',5'-dimethyl-4'-carbäthoxy-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

Zur Darstellung vgl. A. 452, 280 (1926). Verwendet man statt der dort angegebenen Salzsäure einige Tropfen Bromwasserstoff, so wird die Ausbeute besser. Schmelzpunkt des Bromhydrats 203° (u. Z.).

Die freie Base aus dem Bromhydrat schmilzt wie die aus dem Chlorhydrat bei 132° und bildet feine gelbe Nadeln.

Beim Bromieren des Bromhydrates mit 2 Mol Brom erhält man ein Perbromid, Schmelzp. 145° (u. Z.). Zinnoberrote glasglänzende Nadeln.

1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthyl-porphin.
(*Pyrro-ätioporphyrin* VII.)

Man schmilzt nach der gewöhnlichen Methode je 0,75 g des (3-Äthyl-4-methyl-5-brom-pyrryl)-(3'-äthyl-4'-methyl-5'-brom-pyrrolenyl)-methen-bromhydrats und (3-Methyl-5-brommethyl-pyrryl)-(3'-methyl-4'-äthyl-5'-brommethyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrats mit 3 g Bernsteinsäure. Aus der Schmelze erhält man 110—120 mg Porphyrin. Es löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, etwas auch in heißem Methylalkohol. Krystallisiert aus Chloroform–Methylalkohol in gekreuzten Nadeln. Salzsäurezahl 2,5.

Zur Analyse bei 110° konstant getrocknet.

4,990 mg Subst.: 14,750 mg CO_2, 3,445 mg H_2O. — 3,244 mg Subst.: 0,365 ccm N (18°, 716 mm).

$C_{30}H_{33}N_4$	Ber.	C 79,95	H 7,61	N 12,44
	Gef.	„ 79,63	„ 7,72	„ 12,43.

Spektrum in Äther–Eisessig: I. 624,4—619,0 (621,7); II. schwach 610,8;

Digitized by Google

III. schwach 595,5; IV. 579,1—571,8 (575,5); V. 569,0—564,6 (566,8); VI. 557,7; VII. 536,8 ... 531,8—523,0 (527,4) ... 518,8; VIII. 506,9—479,6 (493,5); IX. sehr schwach 466,6; E.-Abs. 432.

Spektrum in 5-proc. HCl:

I. 596,0—586,1 (591,1); II. 558,2—535,2 (546,7); III. sehr schwach 523,4; IV. sehr schwach 504,9; E.-Abs. 424.

Bromierung des 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthylporphins.

Man löst 20 mg Porphyrin in 5 ccm Eisessig und gibt 1,5 ccm einer Bromlösung hinzu, die in 100 ccm 1 g enthält. Nach 30 Minuten gibt man 6 ccm Aceton hinzu, um alle Perbromide zu zerstören. Nach Stehen über Nacht wird mit Äther–Salzsäure fraktioniert. Ausbeute 20 mg. Salzsäurezahl 10.

Spektrum in Äther-Eisessig: I. 621,3; II. sehr schwach 614,9; III. schwach 596,0; IV. 575,8; V. 567,2; VI. 535,0; VII. 503,5; E.-Abs. ab 430.

Spektrum in 10-proc. HCl: I. 602,3—593,7 (598,0); II. 561,0—542,3 (551,7) ... 535,6; E.-Abs. 439.

Vergleich der Spektren:

Ätioporphyrin: 625,4—620,5. (622,9)

Ätioporphyrin mit freier CH-Stellung: 624,9—619,4. (622,1)

Bromiertes „Ätioporphyrin" mit freier CH-Stellung[1]: 623,4—619,1. (621,3)

Chlorin aus dem Hämin des 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthylporphins.

Man reduziert das Hämin des Porphyrins, das man leicht nach der gewöhnlichen Methode erhält, mit Natrium im Amylalkohol, wobei man sorgfältig für Ausschluß der Luft sorgt.

[1]) Vgl. A. **466**, 213, 216, 241 (1928).

Digitized by Google

Spektrum in Äther: I. 652,0—635,4 (643,7); II. schwach 623,8; III. schwach 594,2—582,0 (588,1); IV. 543; V. 520,6—515,6 (518,1); VI. 499,3—478,2 (488,8) (maximale Aufhellung 418,5).

Spektrum in 10 proc. HCl: I. 649,1—618,8 (633,9); II. schwach 581,1; III. schwach 545,8; IV. 525,0—514,3 (519,7); E.-Abs. 432.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, III, II.

Synthese von Deuteroporphyrin 5.

(3-Methyl-4-propionsäurepyrryl)-(3',5'-dimethylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

Man kondensiert 1,5 g Opsopyrrol-carbonsäure mit 1,2 g Dimethylpyrrol-aldehyd durch Verreiben mit wenig Alkohol und Bromwasserstoffsäure. Aus Eisessig krystallisieren rote Nadeln. Schmelzp. 220—221° (u. Z.).

Nach längerem Stehen des Methens bei der Kondensation erhält man manchmal ein Produkt vom Schmelzp. 195—200°, das wahrscheinlich den Äthylester des Methens darstellt (unlöslich in NaOH).

Zur Analyse zweimal aus Eisessig krystallisiert und bei 75° konstant getrocknet.

5,162 mg Subst.: 10,035 mg CO_2, 2,785 mg H_2O. — 3,503 mg Subst.: 0,277 ccm N (21°, 719 mm).

$C_{15}H_{18}O_2N_2Br$	Ber.	C 53,08	H 5,65	N 8,26	Br 23,57
	Gef.	„ 53,02	„ 6,04	„ 8,68	„ 23,31.

Bromierung. Man verreibt 1 g Methen mit wenig Eisessig zu einem dünnen Brei und gibt die gleiche Menge Brom hinzu. Dann erwärmt man kurz am Wasserbad und läßt 5 Stunden stehen. Ausbeute: 1,35 g.

Ziegelrote Prismen, die sich über 200° dunkel färben, ohne bis 280° zu schmelzen.

Deuteroporphyrin. Man schmilzt 2 g (3-Methyl-4-propionsäurepyrryl)-(3',5'-dimethylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat und 2,2 g (3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrryl)-(3'-methyl-5'-brommethylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat mit 10 g Bernsteinsäure bei 240° im Ölbad zusammen und hält die Tem-

Digitized by Google

peratur eine halbe Stunde bei 190—200°. Ausbeute: 30 bis 35 mg.

4,569 mg Subst.: 11,745 mg CO_2, 2,510 mg H_2O. — 2,650 mg Subst.: 0,253 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{30}H_{30}O_4N_4$	Ber.	C 70,55	H 5,93	N 10,98
	Gef.	„ 70,48	„ 6,18	„ 10,95.

Spektrum in Äther-Pyridin: I. $\underbrace{624,4—618,7}_{621,5}$; II. sehr schwach 609,7; III. schwach 595,5; IV. $\underbrace{578,6—572,1}_{575,4}$; V. $\underbrace{569,0—564,2}_{566,6}$; VI. sehr schwach 557,5; VII. 531,3 ... $\underbrace{527,2—522,4}_{524,6}$ ... 517,5; VIII. $\underbrace{503,7—481,5}_{492,6}$; E.-Abs. 430.

Spektrum in 1-proc. HCl:

I. $\underbrace{594,6—589,2}_{592,9}$; II. schwach 582,5; III. 554,2 ... $\underbrace{547,9—542,0}_{544,9}$ ... 533,8; E.-Abs. 416,5

Ester von Deuteroporphyrin 5. Man verestert das Porphyrin durch 15 Minuten langes Kochen mit Methylalkohol–Salzsäure und krystallisiert nach dem Reinigen mit Äther–Salzsäure aus Pyridin–Äther um. Ausbeute fast quantitativ. Der Ester krystallisiert in derben, spießigen Nadeln. Schmelzp. 300°.

4,400 mg Subst.: 11,500 mg CO_2; 2,470 mg H_2O. — 3,213 mg Subst.: 0,315 ccm N (18°, 726 mm).

$C_{32}H_{34}O_4N_4$	Ber.	C 71,34	H 6,36	N 10,40
	Gef.	„ 71,28	„ 6,28	„ 10,99.

Spektrum in Äther: I. $\underbrace{623,6—619,5}_{621,6}$; II. schwach 595,7; III. $\underbrace{577,0—572,4}_{574,7}$; IV. $\underbrace{570,1—565,5}_{567,8}$; V. $\underbrace{528,6—520,8}_{524,7}$; VI. $\underbrace{503,1—481,2}_{492,2}$; E.-Abs. 421.

Spektrum in 2-proc. HCl: I. $\underbrace{594,0—589,1}_{591,2}$; II. 555,9 ... $\underbrace{548,6—542,3}_{545,5}$ ... 533,5.

Kupfersalz des Dimethylesters. Darstellung in Chloroform mit Cu-Acetat in Methylalkohol. Es krystallisiert aus verdünnter Lösung

Digitized by Google

schön in drusenförmig zusammengelagerten Nadeln. Ausbeute quantitativ. Schmelzp. 281°.

4,953 mg Subst.: 11,650 mg CO_2, 2,550 mg H_2O, 0,676 mg CuO. — 2,628 mg Subst.: 0,230 ccm N (18°, 726 mm).

$C_{32}H_{32}O_4N_4Cu$	Ber.	C 64,01	H 5,38	N 9,34	Cu 10,60
	Gef.	„ 64,15	„ 5,76	„ 9,80	„ 10,91

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{564{,}5—552{,}0}_{558{,}3}$; II. $\underbrace{528{,}8—519{,}7}_{524{,}3}$; E.-Abs. 420.

Hämin. Man erhält das Hämin leicht in Eisessig und Ferroacetat und etwas NaCl. Es krystallisiert in rotbraunen, rechteckigen Blättchen.

4,664 mg Subst.: 10,370 mg CO_2, 2,210 mg H_2O, 0,622 mg Fe_2O_3. — 3,750 mg Subst.: 0,299 ccm N (18°, 726 mm).

$C_{32}H_{32}O_4N_4FeCl$	Ber.	C 61,19	H 5,14	N 8,93	Fe 8,90
	Gef.	„ 60,37	„ 5,30	„ 8,93	„ 9,32.

Spektrum in Pyridin + 1 Tropfen Hydrazinhydrat:

I. $\underbrace{551{,}2—540{,}2}_{545{,}7}$; II. $\underbrace{522{,}4—512{,}0}_{517{,}2}$; E.-Abs. 439.

Versuche über die Verschiebung der Porphyrinspektren beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

Die nachfolgenden Tabellen geben einige Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle I.

1. *Ätioporphyrin*, in reinem Phtalsäure-diäthylester gelöst.

Temperatur in ° C	Maximum des I. Streifens	Maximum des III. Streifens	Bemerkungen
90	623,2	596,7	Beim Erhitzen starke Fluorescenz der Lösung.
120	625,2	598,6	
140		599,7	Von 180° an werden die
160	626,0	sehr	Streifen sehr verwaschen,
180	626,9	schwach,	teilweise verschwinden sie
200	627,9	verschwindet	ganz.
Abkühlen:		langsam	Bei 200° bekommt das Spek-
120	624,9		trum das Aussehen eines
35	622,6		Rhodinspektrums.

Digitized by Google

Tabelle II.

2. *Mesoporphyrin-dimethylester*, in Phtalsäure-diäthylester gelöst.

Temperatur in ° C	Maximum des I. Streifens	Maximum des III. Streifens	Bemerkungen
110	626,0	600,5	Auch hier deutliches Rhodinspektrum.
160	627,2		
190	628,5	601,7	Die Verschiebung beträgt auf
205	629,0		je 10° Temperaturänderung
240	630,5		etwa 0,34 $\mu\mu$.
Abkühlen:			
100	624,2		

Tabelle III.

Vergleich der Spektrumsverschiebung von Protoporphyrin- und Mesoporphyrinester beim Erhitzen in Phtalsäure-diäthylester.

Mesoporphyrinester			Protoporphyrinester		
Temp. in ° C	Maximum d. I. Streifens	Bemerkungen	Temp. in °	Maximum d. I. Streifens	Bemerkungen
65	623,8	Mit steigender	65	632,0	Verschiebung
120	626,9	Temperatur	120	636,0	zwischen 65
145	627,6	wird das Spek-	145	636,4	und 200°:
160	628,8	trum immer	160	636,9	6,9 $\mu\mu$, sonst
180	629,5	undeutlicher.	180	637,5	ähnliche Er-
200	629,8	Verschiebung	200	638,9	scheinung
		zwischen 65 u.			wie beim
		200°: 6,0 $\mu\mu$			Mesoester

Tabelle IV.

Spektralverschiebung beim Erwärmen in saurem und alkalischem Medium.

Rhodoporphyrin 21 in 10-proc. HCl:

Temperatur in ° C	Maximum des I. Streifens	Bemerkungen
30	603,6	Die ganze Verschiebung ist gleich der
60	605,0	Breite des ersten Streifens. Beim
90	605,3	Abkühlen auf 30° wieder I = 603,2 $\mu\mu$.
100	605,8	

Digitized by Google

Rhodoporphyrin 21 in 3-proc. NaOH:

Beim Erhitzen dieser Lösung wird das Spektrum sehr verwaschen, die Verschiebung beträgt etwa 3,5 $\mu\mu$ (bei 35° I = 617,2, bei 100° I = etwa 620,6).

Die Verschiebung beim Mesoporphyrinester beträgt beim Erhitzen von 65 auf 200° 6,4 $\mu\mu$, beim Protoporphyrinester 6,9 $\mu\mu$.

Vergleicht man das Spektrum des Rhodins einer Monocarbonsäure mit dem Spektrum einer auf 200° erhitzten Lösung von Protoporphyrinester in Phtalsäure-diäthylester, so sieht man beim Übereinanderprojizieren kaum einen Unterschied.

Berichtigung.

Bd. 471, S. 156, Z. 15 von oben lies statt 2,3,5,8-Tetramethyl-1,6,7-triäthyl-4-propionsäureporphin *1,4,5,8-Tetramethyl-3,6-diäthyl-7-propionsäureporphin.* Auf derselben Seite, Z. 9 und 10 von unten, lies statt: „aus denen sie durch Umlagerung erhalten werden können" „*die aus ihnen durch Umlagerung entstehen*".

Organische Molekülverbindungen mit Koordinationszentren. II.

Die Koordinationszahl der Fettsäure-alkylester in den Choleinsäuren[1]);

von *Heinrich Rheinboldt, Otto König* und *Reinhard Otten.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 20. Juni 1929.)

In der ersten Mitteilung[2]) wurde gezeigt, daß die Choleinsäuren als Koordinationsverbindungen aufgefaßt werden können, indem um ein organisches Molekül als Zentralmolekül *n* Moleküle Desoxycholsäure (oder Apochol-

[1]) Vorgetragen auf der Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten in Göttingen am 9. Februar 1929; vgl. Z. Ang. 42, 484 (1929).

[2]) H. Rheinboldt, H. Pieper u. P. Zervas, A. 451, 256 (1927); C. 1927, I, 1569.

Digitized by Google

säure) gelagert sind. Bei den Fettsäuren treten die Koordinationszahlen 1-3-4-6-8 auf, entsprechend nachstehender Übersicht[1]):

			Kz.
	Ameisensäure . . .	CH_2O_2 . .	0
	Essigsäure	$C_2H_4O_2$ . .	1
	Propionsäure	$C_3H_6O_2$ . .	3
bis	Buttersäure	$C_4H_8O_2$ . .	4
	Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$ . .	
bis	Pelargonsäure . . .	$C_9H_{18}O_2$ . .	6
	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$.	
bis	Pentadecylsäure . . .	$C_{15}H_{30}O_2$.	8
	Montansäure	$C_{29}H_{58}O_2$.	

Zugleich wurde an einigen Beispielen gezeigt, daß die Alkylester der Fettsäuren analoge Verbindungen mit Desoxycholsäure bilden.

Da nun die Fettsäure-alkylester mit höheren Fettsäuren isomer sind, nach der gleichen Summenformel $C_nH_{2n}O_2$, so war, wenn für die Koordinationszahl lediglich die Anzahl der Kohlenstoffatome des Zentralmoleküls maßgebend ist, zu erwarten, daß geeignet ausgewählte Ester mehr Desoxycholsäure binden als die ihnen zugrunde liegenden Carbonsäuren, entsprechend der höheren Koordinationszahl der isomeren Fettsäuren.

			erwartete Kz.	gef. Kz.
Laurinsäure-methylester	isomer mit	Tridecylsäure	6	6
Laurinsäure-äthylester	„ „	Myristinsäure	6	6
Laurinsäure-n-propylester	„ „	Pentadecylsäure	8	6
Laurinsäure-n-butylester	„ „	Palmitinsäure	8	6
Laurinsäure-n-hexylester	„ „	Stearinsäure	8	6
Laurinsäure-n-octylester	„ „	Arachinsäure	8	6
Myristinsäure-methylester	„ „	Pentadecylsäure	8	6
Myristinsäure-äthylester	„ „	Palmitinsäure	8	6
Myristinsäure-n-butylester	„ „	Stearinsäure	8	6
Myristinsäure-n-hexylester	„ „	Arachinsäure	8	6
Pelargonsäure-n-heptylester	„ „	Palmitinsäure	8	6

Die Zusammenstellung zeigt, daß diese Erwartung nicht zutrifft. In keinem Falle kommt es zur Ausbildung

[1]) Vgl. auch H. Wieland u. H. Sorge, H. **97**, 6 (1916); C. **1917**, I, 61; Fr. Boedecker, B. **53**, 1854 (1920); C. **1920**, III, 930; H. Rheinboldt, H. **180**, 180 (1929); C. **1929**, I, 2060.

Digitized by Google

einer höheren Koordinationszahl; für die Verbindungszahl dieser Ester ist maßgebend die Koordinationszahl der ihnen zugrunde liegenden Carbonsäuren.

Es ergab sich aber, daß Fettsäure-alkylester dann eine höhere Koordinationszahl besitzen als die zugehörigen Säuren, wenn der Alkoholrest den Säurerest an Kohlenstoffzahl übertrifft, wie folgende Beispiele zeigen:

		Kz. Säurerest[1])	Kz. Alkoholrest[1])	Kz. gef.
Ameisäure-n-hexylester . . .	$CHO_2 . C_6H_{13}$	0	4	4
Ameisensäure-n-heptylester .	$CHO_2 . C_7H_{15}$	0	4	4
Essigsäure-n-hexylester . . .	$C_2H_3O_2 . C_6H_{13}$	1	4	4
Essigsäure-n-heptylester . . .	$C_2H_3O_2 . C_7H_{15}$	1	4	4
Propionsäure-n-heptylester . .	$C_3H_5O_2 . C_7H_{15}$	3	4	4
Ameisensäure-n-dodecylester .	$CHO_2 . C_{12}H_{25}$	0	6	6
Essigsäure-n-dodecylester . .	$C_2H_3O_2 . C_{12}H_{25}$	1	6	6
Propionsäure-n-dodecylester .	$C_3H_5O_2 . C_{12}H_{25}$	3	6	6
n-Buttersäure-n-dodecylester .	$C_4H_7O_2 . C_{12}H_{25}$	4	6	6
Ameisensäure-n-hexadecylester	$CHO_2 . C_{16}H_{33}$	0	8	8
Essigsäure-n-hexadecylester .	$C_2H_3O_2 . C_{16}H_{33}$	1	8	8
Propionsäure-n-hexadecylester	$C_3H_5O_2 . C_{16}H_{33}$	3	8	8
n-Buttersäure-n-hexadecylester	$C_4H_7O_2 . C_{16}H_{33}$	4	8	8
Myristinsäure-n-hexadecylester	$C_{14}H_{27}O_2 . C_{16}H_{33}$	6	8	8

Bestimmend für die Koordinationszahl dieser Ester ist die Koordinationszahl des Alkoholrestes.

Da für n-Octylsäure $C_8H_{16}O_2$ (Caprylsäure) die Koordinationszahl 4 gefunden worden war, so war dementsprechend für die Ester $C_nH_{2n-1}O_2 . C_8H_{17}$ (n = 1—7) dieselbe Koordinationszahl zu erwarten. In allen Fällen wurde jedoch die Koordinationszahl 6 gefunden.

	gef. Kz.
Ameisensäure-n-octylester	6
Essigsäure-n-octylester	6
Propionsäure-n-octylester	6
n-Buttersäure-n-octylester	6
n-Valeriansäure-n-octylester	6
Capronsäure-n-octylester	6
n-Heptylsäure-n-octylester	6

[1]) Abgeleitet aus der Kz. der Carbonsäuren gleicher C-Atomzahl.

Digitized by Google

Damit ist bewiesen, daß für die Koordinationszahl der Fettsäuren nicht die gesamte Länge der Kohlenstoffkette, sondern lediglich die Anzahl der Methyl- und Methylengruppen bestimmend ist.[1]) Übereinstimmend hiermit ergab sich die Koordinationszahl von $C_7H_{15}.COO.C_8H_{17}$ (Caprylsäure-n-octylester) zu 6; auch n-Octylalkohol $C_8H_{17}.OH$ besitzt die Kz. 6. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß dem Rest C_7H_{15} — die Kz. 4, dem Rest C_8H_{17} — die Kz. 6 zukommt. Demnach liegt der Sprung von Koordinationszahl 4 nach Kz. 6 nicht zwischen C_8 und C_9 (Caprylsäure/Pelargonsäure), sondern zwischen C_7 und C_8.

Dasselbe Resultat ergibt sich aus dem Vergleich der Fettsäure-methylester $R.COO.CH_3$ mit den isomeren Essigsäure-alkylestern $CH_3.COO.R$:

		gef. Kz.
$C_6H_{13}.COO.CH_3$	n-Heptylsäure-methylester . .	4
$C_6H_{13}.OOC.CH_3$	Essigsäure-n-hexylester . . .	4
$C_7H_{15}.COO.CH_3$	Caprylsäure-methylester . .	4
$C_7H_{15}.OOC.CH_3$	Essigsäure-n-heptylester . .	4
$C_8H_{17}.COO.CH_3$	Pelargonsäure-methylester . .	6
$C_8H_{17}.OOC.CH_3$	Essigsäure-n-octylester . . .	6

In entsprechender Weise wurde nachgewiesen, daß der Sprung von der Koordinationszahl 6 zur Kz. 8 nicht zwischen C_{14} und C_{15} (Myristinsäure/Pentadecylsäure), sondern zwischen C_{13} und C_{14} liegt:

		gef. Kz.
$C_{14}H_{29}.COO.CH_3$	Pentadecylsäure-methylester . . .	8
$C_{14}H_{29}.OOC.CH_3$	Essigsäure-n-tetradecylester . . .	8
$C_{13}H_{27}.COO.CH_3$	Myristinsäure-methylester	6
$C_{13}H_{27}.COO.C_{14}H_{29}$	Myristinsäure-n-tetradecylester . .	8

Übereinstimmend damit besitzt n-Tetradecylalkohol $C_{14}H_{29}.OH$ die Koordinationszahl 8.

Der Sprung von Kz. 3 nach Kz. 4 liegt zwischen C_2 und C_3:

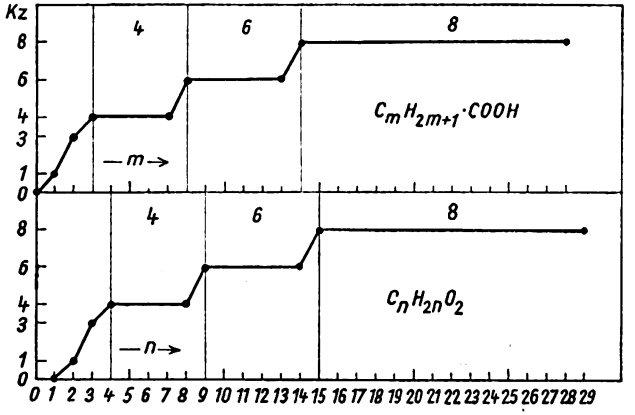
---

[1]) Diesen Schluß zogen Wieland und Sorge [H. 97, 6 (1916)] aus dem Befund, daß Ameisensäure keine Cholcinsäure bildet. Vgl. auch H. Wieland, Z. Ang. 42, 421 (1929).

Digitized by Google

		gef. Kz.
$C_2H_5.COO.CH_3$	Propionsäure-methylester . .	3
$C_2H_5.OOC.CH_3$	Essigsäure-äthylester . . .	3
$C_3H_7.COO.CH_3$	n-Buttersäure-methylester . .	4
$C_3H_7.OOC.CH_3$	Essigsäure-n-propylester . .	4

Die graphische Darstellung der Fettsäure-Choleinsäuren nach der Formel $C_nH_{2n}O_2$, wie wir sie früher gegeben haben, gibt also ein unrichtiges Bild. Die Darstellung hat nach der Formel $C_mH_{2m+1}.COOH$ zu erfolgen, indem für die Koordinationszahl der Fettsäuren lediglich der Kohlenwasserstoffrest maßgebend, die Carboxylgruppe dagegen belanglos ist.[1])



Betrachtet man die Alkylester der Ameisensäure, so zeigt sich, daß für ihre Koordinationszahl der Ameisensäurerest H.COO– ebensowenig in Betracht kommt wie die Carboxylgruppe –COOH für die Kz. der Carbonsäuren:

		gef. Kz.
$C_7H_{15}.COOH$	Caprylsäure	4
$C_7H_{15}.OOCH$	Ameisensäure-n-heptylester . .	4
$C_8H_{17}.COOH$	Pelargonsäure	6
$C_8H_{17}.OOCH$	Ameisensäure-n-octylester . .	6
$C_{14}H_{29}.COOH$	Pentadecylsäure	8
$C_{14}H_{29}.OOCH$	Ameisensäure-n-tetradecylester .	8

[1]) Die logische Schlußfolgerung aus diesem Ergebnis, daß auch *gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe* Choleinsäuren bilden müssen, trifft tatsächlich zu. Ich werde über diese Verbindungsklasse demnächst berichten.

Digitized by Google

Interessant ist die Frage, welche Beeinflussung die Koordinationszahl erfährt, wenn beide Kohlenwasserstoffreste eines Esters $C_nH_{2n+1}.COO.C_nH_{2n+1}$ einander gleich sind. In diesem Falle wirken die Reste additiv, so daß bei geeigneten Estern ein Sprung zu einer höheren Koordinationszahl erfolgt:

		Kz. d. Alkyle	Kz. gef.
$CH_3.COO.CH_3$	Essigsäure-methylester . .	1	3
$C_2H_5.COO.C_2H_5$	Propionsäure-äthylester . .	3	4
$C_4H_9.COO.C_4H_9$	n-Valeriansäure-n-butylester .	4	6
$C_5H_{11}.COO.C_5H_{11}$	Capronsäure-n-amylester . .	4	6
$C_6H_{13}.COO.C_6H_{13}$	n-Heptylsäure-n-hexylester .	4	6
$C_7H_{15}.COO.C_7H_{15}$	Caprylsäure-n-heptylester . .	4	6
$C_8H_{17}.COO.C_8H_{17}$	Pelargonsäure-n-octylester .	6	8
$C_9H_{19}.COO.C_9H_{19}$	Caprinsäure-n-nonylester . .	6	8

Beachtenswert ist, daß Caprylsäure-heptylester nicht die C_{14} entsprechende Koordinationszahl 8 besitzt, die der darauffolgende Pelargonsäure-octylester aufweist. Bei diesen Estern erfolgt demnach ein Sprung von der Kz. der Alkylreste zur nächst höheren Koordinationszahl.

Beschreibung der Versuche.[1])

Es wurde reine, aus Alkohol umkrystallisierte Desoxycholsäure verwandt. Die Choleinsäuren wurden erhalten durch gemeinsame Krystallisation der Komponenten aus wenig absolutem Alkohol, in dem sie in der Wärme gelöst wurden. Die Verbindungen wurden durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt. Die Zusammensetzung der Choleinsäuren wurde bestimmt durch Äquivalent-titration in säurefreiem absolutem Alkohol mit wäßriger Alkali- oder Barytlauge mittels einer Bürette, die $^1/_{100}$ ccm abzulesen gestattete; als Indicator diente Phenolphtalein. Die Laugen wurden auf höhere Fettsäuren (Palmitin-, Stearinsäure) oder zumeist auf reinste im Hochvakuum bei 130° getrocknete Desoxycholsäure eingestellt.

Die Choleinsäuren Nr. 7 und 8 wurden, abweichend von den anderen, mit einem großen Überschuß an Ester angesetzt. Nr. 7 durch Zugabe von 8 g frisch destilliertem Essigsäure-methylester zu einer gesättigten Lösung von 2 g Desoxycholsäure in absolutem Alkohol. Die Choleinsäure wurde nach dem Trocknen auf Ton an der

[1]) Einzelheiten in den Dissertationen von R. Otten (Bonn 1928) und O. König (Bonn 1930).

Digitized by Google

Luft aus 3 ccm Alkohol unter Zusatz von 2 g Ester umkrystallisiert. — Nr. 8 wurde erhalten durch Zugabe von 5 g Essigsäure-äthylester zu einer heiß gesättigten alkoholischen Lösung von 2 g Desoxycholsäure; die nach 12stündigem Stehen auskrystallisierte Choleinsäure wurde aus 2 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Die Choleinsäuren Nr. 7, 8, 9, 16, 17 und 22 verlieren bei den angegebenen Temperaturen unter Aufschäumen den Ester und schmelzen erneut bei dem Schmelzpunkt der reinen Desoxycholsäure. Die Zersetzungstemperaturen wurden ermittelt durch wiederholtes Einführen von Substanzproben bei verschiedenen Temperaturen des Heizbades. Erhitzt man die Substanzproben in üblicher Weise langsam von unten herauf, so beobachtet man keine bestimmte Zersetzungstemperatur und findet als Schmelztemperatur etwa die der Desoxycholsäure.

Darstellung einiger Fettsäure-alkylester.

Ameisensäure-n-dodecylester durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein gekühltes Gemisch von 15 g 100-proc. Ameisensäure und 6 g n-Dodecylalkohol. Siedep.$_{15}$ = 145—146°.

1,0841 g Subst. verbrauchten 283,76 mg KOH.

$C_{13}H_{26}O_2$ (214,21) Verseifungszahl Ber. 261,9 Gef. 261,7.

Ameisensäure-n-tetradecylester aus 4 g 100-proc. Ameisensäure, 3 g Myristylalkohol[1]) und Chlorwasserstoff. Siedep.$_{17}$ = 166°.

0,5294 g Subst. verbrauchten 122,10 mg KOH.

$C_{15}H_{30}O_2$ (242,24) Verseifungszahl Ber. 231,6 Gef. 230,6.

Ameisensäure-n-hexadecylester aus 4 g Ameisensäure (100-proc.) und 3 g Alkohol durch Sättigen mit Chlorwasserstoff. Siedep.$_{17}$ = 188°.

1,1345 g Subst. verbrauchten 234,80 mg KOH.

$C_{17}H_{34}O_2$ (270,27) Verseifungszahl Ber. 207,6 Gef. 207,0.

Propionsäure-n-dodecylester aus 10 g Propionsäure und 6 g n-Dodecylalkohol durch Sättigen mit Chlorwasserstoff. Siedep.$_{20}$ = 166—168°.

1,1040 g verbrauchten 255,86 mg KOH.

$C_{15}H_{30}O_2$ (242,24) Verseifungszahl Ber. 231,6 Gef. 231,8.

Propionsäure-n-hexadecylester aus 10 g Propionsäure und 6 g Cetylalkohol unter Sättigen mit Chlorwasserstoff. Siedep.$_{18}$ = 211 bis 212°.

0,2319 g Subst. verbrauchten 43,47 mg KOH.

$C_{19}H_{38}O_2$ (298,30) Verseifungszahl Ber. 188,1 Gef. 187,5.

---

[1]) Dargestellt nach L. Bouveault u. G. Blanc, C. r. **136**, 1676 (1903); **137**, 60 (1903). Siedep.$_{15}$ = 167°, Schmelzp. 38°.

Digitized by Google

Choleinsäuren der Fettsäure-alkylester [$R.COO.R'(C_{24}H_{40}O_4)_n$].

	Schmelzpunkt in °C	Kz.	Äquiv. Ber.	Äquiv. Gef.	Benachbarte Äquivv.[1])
1. Ameisensäure-n-hexylester	167,5	4	424,9	423,5 425,2	435,7 418,3
2. Ameisensäure-n-heptylester	168—169	4	428,4	425,1 425,5	440,4 421,1
3. Ameisensäure-n-octylester	170,5—171	6	418,7	417,6 419,7	423,9 414,9
4. Ameisensäure n-dodecylester	179	6	428,0	426,5 426,7	435,2 422,9
5. Ameisensäure-n-tetradecylester	185	8	422,6	420,9 424,2	426,9 419,2
6. Ameisensäure-n-hexadecylester	187,5	8	426,1	425,2 426,4	430,9 422,4
7. Essigsäure-methylester	etwa 145 u. Z.	3	417,0	416,6 417,6	429,3 410,8
8. Essigsäure-äthylester	140—145 u. Z.	3	421,7	420,1 422,3	436,4 414,3
9. Essigsäure-n-propylester	142—146 u. Z.	4	417,8	416,6 417,0 417,7	426,4 412,7
10. Essigsäure-n-hexylester	168—169	4	428,4	431,3 432,7	440,4 421,1
11. Essigsäure-n-heptylester	169	4	431,9	430,7 432,7	445,0 423,9
12. Essigsäure-n-octylester	172—173	6	421,0	421,6 422,0 421,4 423,6	426,8 416,9
13. Essigsäure-n-dodecylester	180,5	6	430,4	429,6 429,7	438,0 424,9
14. Essigsäure-n-tetradecylester	185,5—186	8	424,4	423,8 425,2	428,9 420,8
15. Essigsäure-n-hexadecylester	189	8	427,9	426,2 427,9	432,9 423,9
16. Propionsäure-methylester	144—148 u. Z.	3	421,7	420,4 422,6 423,4	436,4 414,3
17. Propionsäure-äthylester	145—149 u. Z.	4	417,8	415,3 416,5	426,4 412,7
18. Propionsäure-n-heptylester	170—171	4	435,4	433,8 434,3 436,7	449,7 426,8
19. Propionsäure-n-octylester	173,5—174,5	6	423,4	423,8 424,4	429,6 418,9
20. Propionsäure-n-dodecylester	182	6	432,7	432,7 433,3	440,8 426,9
21. Propionsäure-n-hexadecylester	187	8	429,6	429,3 430,1	434,9 425,5
22. n-Buttersäure-methylester	etwa 148—152 u. Z.	4	417,8	418,3 419,0	426,4 412,7
23. n-Buttersäure-n-octylester	176—176,5	6	425,7	424,9 426,6	432,4 420,9
24. n-Buttersäure-n-dodecylester	183,5	6	435,0	434,3 435,4	443,6 428,9
25. n-Buttersäure-n-hexadecylester	189	8	431,4	430,8 433,2	436,9 427,0
26. n-Valeriansäure-n-butylester	169—170	6	418,7	419,9 420,0	424,0 414,9
27. n-Valeriansäure-n-octylester	176—177	6	428,0	429,1 429,2	435,2 422,9
28. n-Capronsäure-n-amylester	173,5	6	428,4	421,2 423,6	429,6 418,9
29. n-Capronsäure-n-octylester	181—181,5	6	430,4	429,4 429,6	438,0 424,9
30. n-Heptylsäure-methylester					

Digitized by Google

30. n-Heptylsäure-methylester	169—170	4	428,4	429,9	432,0	440,4	421,1
31. n-Heptylsäure-n-hexylester	177—177,5	6	428,0	429,5 427,2	430,8 428,1	435,2	422,9
32. n-Heptylsäure-n-octylester	182	6	432,7	432,2	432,9	440,8	426,9
33. n-Caprylsäure-methylester	169—170	4	431,9	434,9	436,1	445,0	423,9
34. n-Caprylsäure-n-heptylester	180,5—181	6	432,7	430,0 431,8 431,0	434,8 434,2 432,0	440,8	426,9
35. n-Caprylsäure-n-octylester	181—181,5	6	435,0	434,1 436,9	437,0	443,6	428,9
36. Pelargonsäure-methylester	174—175	6	421,0	421,9	422,4	426,8	416,9
37. Pelargonsäure-n-heptylester	182,5—183	6	435,0	433,5	434,0	443,6	428,9
38. Pelargonsäure-n-octylester	185	8	426,1	425,1	427,1	430,9	422,4
39. Caprinsäure-n-nonylester	186,5—187	8	429,6	431,3	431,7	434,9	425,5
40. Laurinsäure-methylester	180	6	428,0	426,1 429,5	429,8	435,2	422,9
41. Laurinsäure-äthylester	182	6	430,4	429,5	432,4	438,0	424,9
42. Laurinsäure-n-propylester	183,5—184	6	432,7	432,2	432,7	440,8	426,9
43. Laurinsäure-n-butylester	184—184,5	6	435,0	433,3	437,3	443,6	428,9
44. Laurinsäure-n-hexylester	185,5	6	439,7	438,3	441,6	449,2	432,9
45. Laurinsäure-n-octylester	186	6	444,4	442,6	442,7	454,8	436,9
46. Myristinsäure-methylester	181,5—182	6	432,7	430,1	433,8	440,8	426,9
47. Myristinsäure-äthylester	183,5	6	435,0	433,3 433,2	433,9 433,5	443,6	428,9
48. Myristinsäure-n-butylester	186	6	439,7	436,4	437,6	449,2	432,9
49. Myristinsäure-n-hexylester	188	6	444,4	441,6	442,3	454,8	436,9
50. Myristinsäure-n-tetradecylester	194,5—195,5	8	445,4	443,3 444,0	447,5	453,0	439,5
51. Myristinsäure-n-hexadecylester	197—198	8	448,9	449,4	449,9	457,0	442,6
52. n-Pentadecylsäure-methylester	184,5—185	8	424,4	423,8	425,2	428,9	420,8
53. Essigsäure-n-hexadecylester Apocholsäure	187—188	8	425,8	424,3	426,8	430,9	421,9
54. n-Octylalkohol	169,5—170	6	414,0	414,4	415,5	418,4	410,9
55. n-Tetradecylalkohol	183,5—184,5	8	419,1	419,5	420,1	422,9	416,1

[1]) Von den Zahlen dieser Rubrik gibt die erste das Äquivalent einer Verbindung an, die 1 Mol Desoxycholsäure weniger enthält als der gefundenen Zusammensetzung entspricht, die zweite das Äquivalent einer nächst höheren Choleinsäure, z. B. bei Nr. 1 435,7 (1 : 3)—418,3 (1 : 5).

Digitized by Google

n-Buttersäure-n-dodecylester durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von n-Buttersäure und n-Dodecylalkohol. Siedep.$_{19}$ = 177—178°.

1,0433 g Subst. verbrauchten 229,22 mg KOH.

$C_{16}H_{32}O_2$ (256,26) Verseifungszahl Ber. 219,0 Gef. 219,7.

n-Heptylsäure-n-hexylester durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Säure und Alkohol. Siedep.$_{19}$ = 137°.

0,9877 g Subst. verbrauchten 258,66 mg KOH.

$C_{13}H_{26}O_2$ (214,21) Verseifungszahl Ber. 261,9 Gef. 261,9.

Pelargonsäure-n-heptylester aus Alkohol und Säure mittels Chlorwasserstoff. Siedep.$_{75}$ = 210°.

0,7202 g Subst. verbrauchten 157,77 mg KOH.

$C_{16}H_{32}O_2$ (256,26) Verseifungszahl Ber. 218,9 Gef. 219,1.

Pelargonsäure-n-octylester durch Sättigen eines Gemisches von Pelargonsäure und n-Octylalkohol mit Chlorwasserstoff. Siedep.$_{21}$ = 183°.

0,8114 g Subst. verbrauchten 169,55 mg KOH.

$C_{17}H_{34}O_2$ (270,27) Verseifungszahl Ber. 207,6 Gef. 209,0.

Caprinsäure-n-nonylester aus 12 g Caprinsäure und 6 g Nonylalkohol mittels Chlorwasserstoff. Siedep.$_{20}$ = 210,5—211,5°. Bei Raumtemperatur fest.

1,5976 g Subst. verbrauchten 300,70 mg KOH.

$C_{19}H_{38}O_2$ (298,30) Verseifungszahl Ber. 188,1 Gef. 188,2.

Laurinsäure-n-propylester durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Laurinsäure in n-Propylalkohol. Siedep.$_{18}$ = 155—156°.

1,8158 g Subst. verbrauchten 419,60 mg KOH.

$C_{15}H_{30}O_2$ (242,24) Verseifungszahl Ber. 231,6 Gef. 231,1.

Laurinsäure-n-butylester aus 5 g Säure in 5 g n-Butylalkohol unter Zusatz des halben Volumens Schwefelsäure. Siedep.$_{18}$ = 180°.

1,2567 g Subst. verbrauchten 275,90 mg KOH.

$C_{16}H_{32}O_2$ (256,26) Verseifungszahl Ber. 219,0 Gef. 219,5.

Laurinsäure-n-hexylester aus einer Lösung der Säure in n-Hexylalkohol mittels Chlorwasserstoff. Siedep.$_{19}$ = 199°.

1,0848 g Subst. verbrauchten 213,75 mg KOH.

$C_{18}H_{36}O_2$ (284,29) Verseifungszahl Ber. 197,4 Gef. 197,0.

Laurinsäure-n-octylester aus Säure, Alkohol und Chlorwasserstoff. Siedep.$_{17}$ = 204—205°.

0,3177 g Subst. verbrauchten 57,10 mg KOH.

$C_{20}H_{40}O_2$ (312,32) Verseifungszahl Ber. 179,6 Gef. 179,7.

Digitized by Google

Myristinsäure-n-butylester aus einer Lösung von 5 g Myristinsäure in 5 g n-Butylalkohol unter Zusatz des halben Volumens Schwefelsäure. Siedep.$_{18}$ = 195°.

1,3644 g Subst. verbrauchten 269,09 mg KOH.

$C_{18}H_{36}O_2$ (284,29) Verseifungszahl Ber. 197,4 Gef. 197,2.

Myristinsäure-n-hexylester aus Alkohol und Säure mittels Chlorwasserstoff. Siedep.$_{17}$ = 215°.

1,1812 g Subst. verbrauchten 211,53 mg KOH.

$C_{20}H_{40}O_2$ (312,32) Verseifungszahl Ber. 179,6 Gef. 179,1.

Myristinsäure-n-tetradecylester durch Erhitzen von Myristylchlorid mit n-Tetradecylalkohol auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Aus 96-proc. Alkohol umkrystallisiert, glänzendweiß, schuppenförmig; Schmelzp. 43°.

1,3754 g Subst. verbrauchten 181,62 mg KOH.

$C_{28}H_{56}O_2$ (424,45) Verseifungszahl Ber. 132,2 Gef. 132,1.

Myristinsäure-n-hexadecylester durch Erwärmen von Myristylchlorid mit n-Hexadecylalkohol auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus 96-proc. Alkohol 47°.

0,9481 g Subst. verbrauchten 117,48 mg KOH.

$C_{30}H_{60}O_2$ (452,48) Verseifungszahl Ber. 124,0 Gef. 123,9.

Zur Kenntnis des Benzanthrons;

von *Arthur Lüttringhaus und Heinrich Neresheimer.*

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Alizarin-Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingelaufen am 24. Juni 1929.)

Im Jahre 1904 fand Bally im Alizarin-Laboratorium der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, daß durch Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure und Glycerin in Gegenwart eines Reduktionsmittels ein neuer Körper, das *Benzanthron*[1]), entsteht. Durch Behandlung mit alkalischen Kondensationsmitteln erhielt er aus diesem Körper einen Küpenfarbstoff, das Dibenzanthron.[2]) Bald darauf gelang es, auf analoge

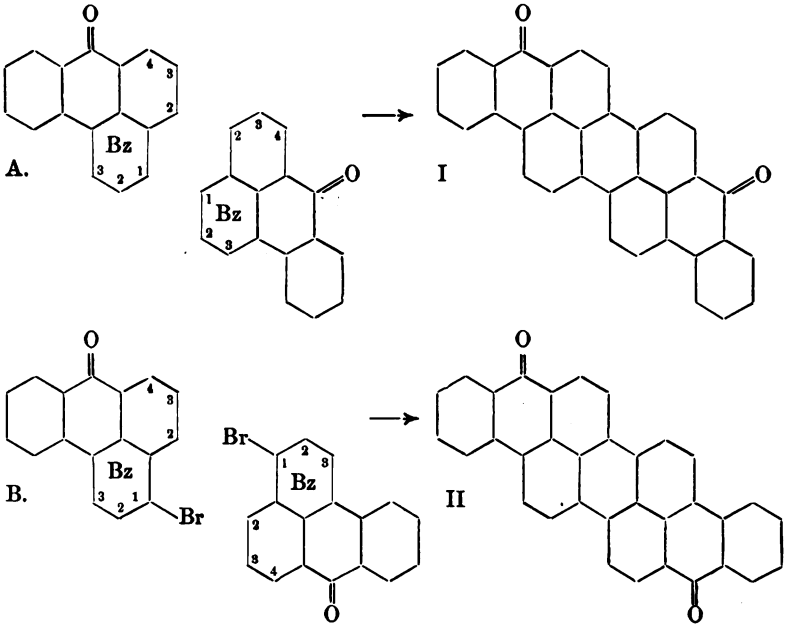
[1]) B. 38, 194 (1905); 44, 1665 (1911); DRP. 176018.

[2]) B. 38, 196 (1905); DRP. 185221.

Digitized by Google

Weise aus den Bz1-Halogen-benzanthronen[1]) einen dem Dibenzanthron isomeren Farbstoff, das Iso-dibenzanthron[2]), darzustellen. Scholl und seine Mitarbeiter haben später die schon von Bally richtig erkannte Konstitution des Benzanthrons und der beiden daraus erhaltenen Küpenfarbstoffe einwandfrei bewiesen.[3])

Von dem Reaktionsmechanismus der Bildung dieser Farbstoffe in der Alkalischmelze dagegen konnte man sich damals noch keine richtige Vorstellung machen. Man begnügte sich mit der Tatsache, daß das Dibenzanthron durch Zusammentritt von 2 Molekülen Benzanthron unter Abspaltung von 4 Atomen Wasserstoff (Formelreihe A) und das Isodibenzanthron aus 2 Molekülen Bz1-Halogen-benzanthron unter Austritt von 2 Molekülen Halogenwasserstoff entstand (B).



[1]) DRP. 193959. [2]) DRP. 194252.

[3]) Scholl u. Seer, A. 394, 116, 126, 143, 172 (1912); Zinke, B. 58, 326 (1925).

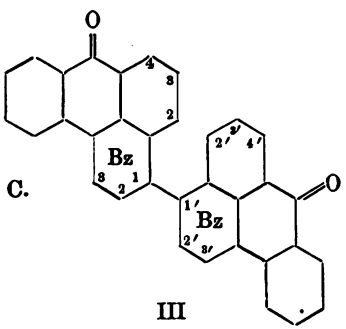
Digitized by Google

Zwar erwies sich der Gedanke Scholls, die Dibenzanthronfarbstoffe als Derivate des von ihm gefundenen Perylens[1]) aufzufassen, als wissenschaftlich und technisch fruchtbar, eine Vertiefung unserer Kenntnis vom Bildungsvorgang der Dibenzanthrone im alkalischen Medium wurde jedoch auch hierdurch nicht erreicht.

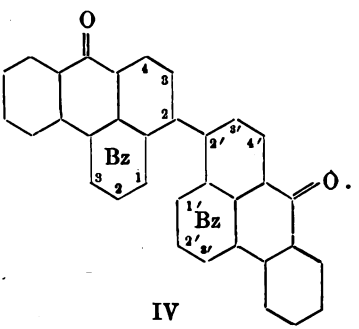
Wir haben nun beim Studium der Entstehung des Dibenzanthrons und des Isodibenzanthrons eine Anzahl Beobachtungen gemacht, die, wir wir glauben, einen tieferen Einblick in den Mechanismus dieser Reaktionen gestatten.

Wir haben zunächst festgestellt, daß sich der Aufbau des Dibenzanthrons aus dem Benzanthron stufenweise durchführen läßt. Es sind hier zwei Möglichkeiten denkbar, die wir beide verwirklicht haben (C):

C.



III



IV

Der eine Weg führt über das *Bz 1-Bz 1'-Dibenzanthronyl* (III), das man nach den für die Verkettung von Arylresten üblichen Methoden, z. B. durch Behandlung von Bz1-Brombenzanthron mit Kupferpulver, herstellen kann. Am bequemsten erhält man es jedoch aus Benzanthron durch Dehydrierung in saurem Medium, z. B. mit Mangansuperoxyd oder Chromsäure-anhydrid in kalter, konz. oder mäßig verdünnter Schwefelsäure.[2]) Es ist bemerkenswert, daß die Verkettung von Benzanthronyl-resten auf diesem Wege nur in Bz1-Stellung erfolgt.

[1]) Scholl u. Weitzenböck, B. 43, 2202 (1910); Scholl u. Seer, a. a. O.

[2]) DRP. 431774.

Digitized by Google

Aus dem Bz1-Bz1'-Dibenzanthronyl erhält man überraschend leicht, z. B. schon durch die alkoholische Kalischmelze bei 100°, unter Perylen-Ringschluß eine Dihydroverbindung des Dibenzanthrons[1]), die durch Einwirkung der Luft glatt den Farbstoff, das Dibenzanthron, liefert.

Der andere Weg führt über das *2,2'-Dibenzanthronyl* (IV). Diesen Körper erhält man durch Behandlung des Benzanthrons unter milderen Bedingungen, als sie zur Bildung des Dibenzanthrons erforderlich sind, mit alkalischen Kondensationsmitteln, z. B. mit methyl- oder äthyl-alkoholischem Kaliumhydroxyd bei etwa 100°.[2]) Das Temperatur-Optimum der Dibenzanthronyl-Bildung ist sehr verschieden, je nach dem angewandten Alkohol; dies läßt sich besonders gut beim Arbeiten in indifferenten Verdünnungsmitteln beobachten (vgl. Versuchsteil, S. 274). Als Nebenprodukte entstehen stets geringe Mengen 2-Oxy-benzanthron[3]) und außerdem dunkle, ihrer Konstitution nach noch nicht aufgeklärte Substanzen.

Als besonders geeignet für die präparative Darstellung des 2,2'-Dibenzanthronyls aus Benzanthron erwiesen sich neben alkoholischem Ätzkali die Metall-arylamide, insbesondere die Alkali-metall-verbindungen des Anilins. Das bei Verwendung dieser Kondensationsmittel entstehende stickstoffhaltige Nebenprodukt, das in der Hauptsache aus 2-Anilino-benzanthron besteht, löst sich leicht in niedrigsiedenden, organischen Mitteln, z. B. Aceton, und kann dadurch bequem von dem wesentlich schwerer löslichen 2,2'-Dibenzanthronyl getrennt werden. Die Konstitution des 2-Anilino-benzanthrons geht daraus hervor, daß es durch Alkali zu dem bekannten 2-Oxy-benzanthron[3]) hydrolysiert wird.

Das 2,2'-Dibenzanthronyl ist im Gegensatz zu seinem Isomeren, dem Bz1-Bz1'-Dibenzanthronyl, gegen alkalische Kondensationsmittel verhältnismäßig beständig. Erst ener-

---

[1]) DRP. 450999. [2]) DRP. 407838; 438467.

[3]) Perkin u. Spencer, Journ. Chem. Soc. London 117, 697 (1920); 121, 474 (1922).

Digitized by Google

gisch wirkende Mittel, wie z. B. geschmolzenes Kali von 220—250°, führen auch hier quantitativ zum Dihydrodibenzanthron bzw. dem Dibenzanthron.[1])

Allerdings kann man auch schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen — etwa von 120° an — in der alkoholischen Kalischmelze des 2,2′-Dibenzanthronyls Farbstoffbildung beobachten.[2]) Sie erfolgt aber nur sehr langsam und ist wohl auf verwickeltere Prozesse, auf die wir hier nicht eingehen wollen, zurückzuführen.

Dibenzanthron, unter Umständen in Form hydroxylhaltiger Abkömmlinge, erhält man aus dem 2,2′-Dibenzanthronyl auch durch Dehydrierung bzw. Oxydation in *sauren* Medien.[3]) Wie bei der oben erwähnten Bildung von Bz1-Bz1′-Dibenzanthronyl aus Benzanthron durch saure Dehydrierung, zeigt sich auch hier die große Beweglichkeit der Bz1-Wasserstoffatome in saurem Medium.

Durch Einwirkung der obengenannten alkalischen Kondensationsmittel auf Substitutionsprodukte des Benzanthrons mit freien Peristellungen gelangt man zu symmetrisch substituierten 2,2′-Dibenzanthronylen[4]), die sich — analog wie das 2,2′-Dibenzanthronyl in Dibenzanthron — in die entsprechend substituierten Dibenzanthrone überführen lassen.[5]) So liefert das 6-Chlorbenzanthron[6]) das 6,6′-Dichlor-2,2′-dibenzanthronyl und aus dem 6-Methyl-benzanthron[7]) entsteht das 6,6′-Dimethyl-2,2′-dibenzanthronyl.

Die Bildung des 2,2′-Dibenzanthronyls aus dem Benzanthron durch Behandlung mit alkalischen Kondensationsmitteln kann man am einfachsten durch die Annahme erklären, daß unter dem Einfluß des Alkalis eine Art Enolisierung stattfindet, also eine Verschiebung von Doppelbindungen und Wanderung eines Wasserstoffatoms von Kohlenstoff an Sauerstoff. Es wandert also das Wasserstoffatom von dem zur Carbonylgruppe para-ständigen 2-Kohlenstoffatom an das Carbonyl–Sauerstoffatom. Der dabei entstehende ungesättigte Rest geht dann zwangsläufig

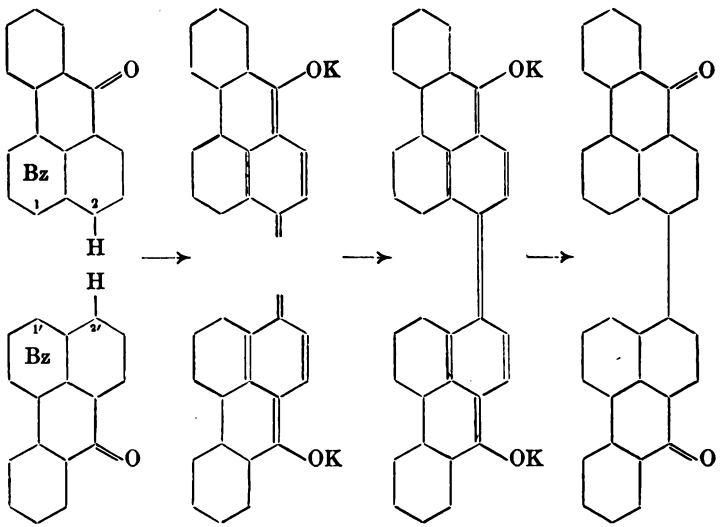
---

[1]) DRP. 409689. [2]) DRP. 416028.
[3]) DRP. 409689, 411013. [4]) DRP. 407838, 438467.
[5]) DRP. 409689. [6]) Scholl u. Seer, B. **55**, 114 (1922).
[7]) Scholl u. Seer, A. **394**, 117, 147 (1912).

Digitized by Google

durch intermolekulare Absättigung in das von uns nicht isolierte Kaliumsalz eines Dihydro-2,2′-dibenzanthronyls über, welches durch den Luftsauerstoff weiter zum 2,2′-Dibenzanthronyl dehydriert wird (D).[1])

D.



Ebenso wie für die Bildung des 2,2′-Dibenzanthronyls aus Benzanthron durch alkalische Mittel gibt die soeben entwickelte Auffassung auch eine befriedigende Erklärung für den Übergang des Bz1-Bz1′-Dibenzanthronyls in Dibenzanthron unter den gleichen Bedingungen. Man braucht in der Formelreihe D nur die Bindung zwischen 1 und 1′ herzustellen.

Schwierigkeiten ergaben sich aber bei dem Versuch, das Verhalten von Gemischen aus 2-Chlor-benzanthron[2]) und Benzanthron gegenüber alkalischen Mitteln zu deuten:

---

[1]) Vgl. Schwenk, Chem.-Ztg. 52, 62 (1928). Diese Auffassung des Reaktionsmechanismus bei der 2,2′-Dibenzanthronylbildung haben wir in einem internen Bericht der Badischen Anilin- u. Sodafabrik schon im Januar 1924 vertreten.

[2]) Erhalten aus 2-Amino-benzanthron [Scholl u. Bally, B. 44, 1658 (1911); Perkin, Journ. Chem. Soc. London 121, 480 (1922)] über die Diazoverbindung nach Sandmeyer (vgl. Versuchsteil, S. 16).

Digitized by Google

Wir stellten nämlich fest, daß dieses Chlor-benzanthron, das sich bei $+5^0$ nur äußerst langsam mit Natrium-anilid zu 2-Anilino-benzanthron umsetzt, in Gegenwart der äquimolekularen Menge Benzanthron bei derselben Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen in verhältnismäßig kurzer Zeit verschwindet. Dabei bildet sich neben stickstoffhaltigen Nebenprodukten und Kochsalz 2,2′-Dibenzanthronyl in einer Ausbeute von etwa 50 Proc. der Theorie.

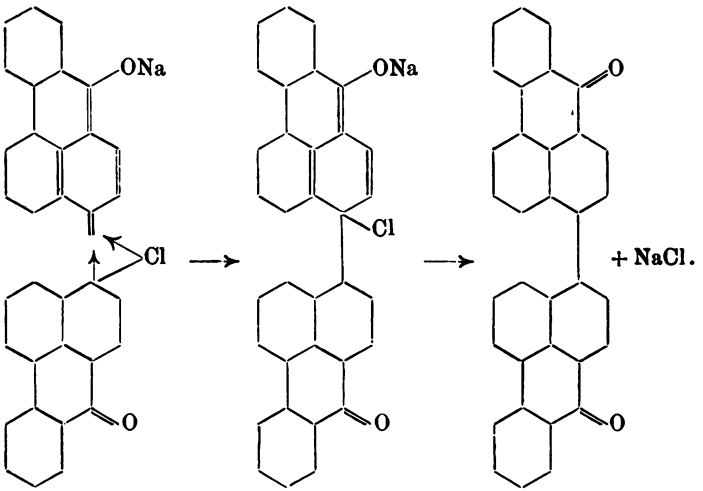
Die Verkettung erfolgt sogar wesentlich leichter als diejenige von 2 Mol. Benzanthron, die zur Erreichung optimaler Ausbeuten höhere Temperatur und viel größere Mengen Natrium-anilid verlangt. Diese Tatsache machte es sehr unwahrscheinlich, daß das 2,2′-Dibenzanthronyl etwa durch symmetrische Verkettung des in dem verwendeten Gemisch enthaltenen Benzanthrons entstanden sein konnte. Mit Sicherheit wurde aber diese Deutung des Reaktionsverlaufes dadurch ausgeschlossen, daß es gelang, durch Wahl geeigneter Komponenten als praktisch einzige Reaktionsprodukte dieser Reihe unsymmetrisch substituierte 2,2′-Dibenzanthronyle zu gewinnen. Unter anderem haben wir so durch Kombination von 2-Chlor-benzanthron und 6-Methyl-benzanthron das 6-Methyl-2,2′-dibenzanthronyl, von 2-Chlor-benzanthron mit 6-Chlorbenzanthron und von 2,6-Dichlor-benzanthron[1]) mit Benzanthron das 6-Chlor-2,2′-dibenzanthronyl erhalten.

Da bei den 2-Halogen-benzanthronen, die ja an ihrem zur Carbonylgruppe para-ständigen C-Atom keinen Wasserstoff zur Verfügung haben, eine Enolisierung, wie sie das Benzanthron durch Natrium-anilid erleidet, ausgeschlossen ist, kann auch eine Erklärung des Reaktionsmechanismus analog D nicht in Frage kommen, vielmehr müssen wir annehmen, daß sich das 2-Halogen-benzanthron infolge der großen Beweglichkeit des 2-ständigen Halogens an ein enolisiertes Benzanthronmolekül addiert. Über ein unbeständiges Zwischenprodukt entsteht dann unter Abspaltung von Natriumchlorid das 2,2′-Dibenzanthronyl. Der Vorgang wird durch die Formelbilder der Reihe E veranschaulicht:

[1]) DRP. 471021.

Digitized by Google

E.



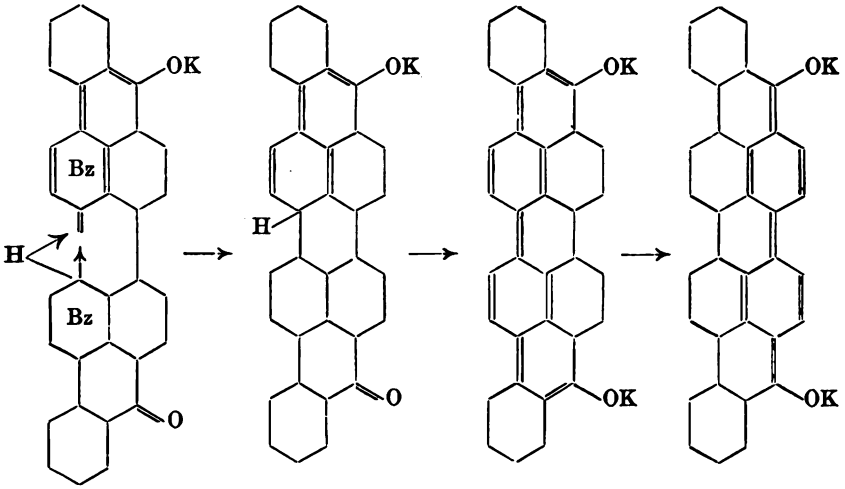
In analoger Weise kann man sich nun auch die Bildung des 2,2′-Dibenzanthronyls durch Einwirkung alkalischer Mittel auf Benzanthron vorstellen: Der Enolisierung des Benzanthrons geht die Lockerung des Wasserstoffatoms in der 2-Stellung voraus, so daß die enolisierten Moleküle stets genügend Moleküle mit gelockertem Wasserstoffatom vorfinden, mit denen sie zu einem unbeständigen Dihydro-2,2′-dibenzanthronyl zusammentreten können. Dieses geht dann durch Dehydrierung, vermutlich über ein Di-enol, wie es in der Reihe D formuliert ist, in das 2,2′-Dibenzanthronyl über. Im übrigen entspricht der Vorgang dem durch E ausgedrückten Reaktionsverlauf; statt Cl ist nur H einzusetzen.

In ähnlicher Weise erklären wir uns die Bildung des Dibenzanthrons aus dem Bz1-Bz1′-Dibenzanthronyl.

Wir haben oben erwähnt, daß das 2,2′-Dibenzanthronyl durch Kalihydrat bei höherer Temperatur in Dibenzanthron übergeht. Die Bildung von Dibenzanthron beginnt bei etwa 170° und vollzieht sich quantitativ bei 220—250°. Der Reaktionsmechanismus erklärt sich zwanglos in der Weise, daß bei höherer Temperatur auch ein in Bz1- also in ana-Stellung zum Carbonyl befindliches Wasserstoffatom ge-

Digitized by Google

lockert und schließlich in die Sphäre des Carbonylsauerstoffs gezogen wird. Der so entstehende, ungesättigte Rest wirkt sich additiv auf das andere in Bz1-Stellung befindliche, gelockerte Wasserstoffatom aus. Es entsteht so ein Zwischenkörper, der sich schließlich zu dem Dihydro-dibenzanthron isomerisiert:



Für die Möglichkeit einer Lockerung des Bz1-Wasserstoffatoms im Benzanthron spricht auch folgende wichtige Beobachtung:

Trägt man Benzanthron bei Temperaturen, die zwischen etwa 120° und 220° liegen, in eine *äthyl*alkoholische Kalischmelze ein, so erhält man nach Entfernung von Produkten ohne Küpenfarbstoffcharakter ein Gemisch von Dibenzanthron und Iso-dibenzanthron, dessen Zusammensetzung von der Reaktionstemperatur abhängt. Das Optimum für die Iso-dibenzanthron-Bildung liegt bei etwa 170—175°. Sowohl bei höheren als auch bei tieferen Temperaturen erhält man dibenzanthronreichere Farbstoffgemische und über 220° wird als Farbstoff nur noch Dibenzanthron gebildet. Diese Tatsachen erklären sich am einfachsten durch folgende Überlegungen:

In der Schmelze stehen miteinander im Gleichgewicht:

Digitized by Google

1. Benzanthronmoleküle, in denen das zweiständige Wasserstoffatom mehr oder weniger gelockert ist,

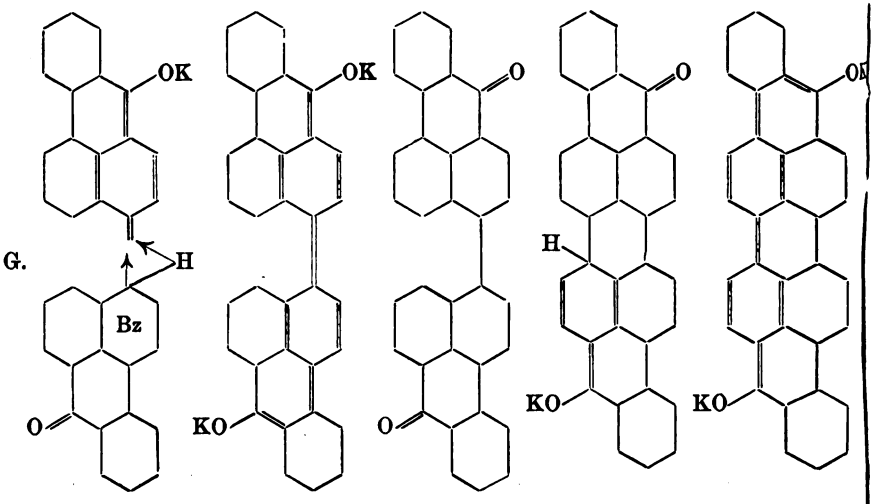
2. para-Enol und

3. Moleküle, in denen das Bz1-ständige Wasserstoffatom gelockert ist. Bei höheren Temperaturen muß in der Schmelze außerdem

4. ana-Enol vorhanden sein.

Je nach der in erster Linie durch die Reaktionstemperatur bedingten Lage des Gleichgewichts bildet sich vorwiegend entweder aus 1. und 2. das 2,2′-Dibenzanthronyl — dieses geht bei hoher Temperatur in Dihydro-dibenzanthron über — oder aus 2. und 3. bzw. 1. und 4. das 2,Bz1′-Dibenzanthronyl, das weiter in Dihydro-iso-dibenzanthron übergehen kann oder schließlich aus 3. und 4. das Bz1-Bz1′-Dibenzanthronyl, das, wie oben gezeigt, bereits bei 100° zu Dihydro-dibenzanthron kondensiert wird. Außer der Temperatur hat auch der angewandte Alkohol einen bestimmenden Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts (vgl. hierzu Versuchsteil, S. 280).

Die Entstehung des 2,Bz1′-Dibenzanthronyls und des Iso-dibenzanthrons wird durch die Formelreihe G wiedergegeben:



Digitized by Google

Das 2-Bz1'-Dibenzanthronyl (kurz „Iso-dibenzanthronyl" genannt) konnte im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden; offenbar wird es wie das Bz1-Bz1'-Dibenzanthronyl unter den Versuchsbedingungen weiter kondensiert. Es mußte sich jedoch erhalten lassen, wenn es gelang, bei niedriger Temperatur analog wie das 2-Chlor-benzanthron auch das Bz1-Chlor-benzanthron[1]) an das para-Enol zu addieren. In der Tat konnten wir aus einem Gemisch äquimolekularer Mengen Benzanthron und Bz1-Chlor-benzanthron mit Natrium-anilin bei 0—5° etwa 50 Proc. der Theorie an Iso-dibenzanthronyl[2]) gewinnen. Daneben entstanden wieder stickstoffhaltige, von uns nicht näher untersuchte Produkte.

Wir hofften, durch Verwendung eines reaktionsträgeren Bz1-Halogen-benzanthrons, nämlich des noch unbekannten Bz1-Fluor-benzanthrons, die Bildung von stickstoffhaltigen Nebenprodukten zugunsten der Iso-dibenzanthronyl-Ausbeute zurückdrängen zu können. Das Bz1-Fluor-benzanthron stellten wir nach der eleganten, kürzlich von Balz und Schiemann angegebenen Methode zur Gewinnung aromatischer Fluorverbindungen aus Aminen über die Diazonium-bor-fluoride[3]) aus dem Bz1-Amino-benzanthron[4]) her. Es gelang uns jedoch nicht, auf diesem Wege höhere Ausbeuten an Iso-dibenzanthronyl zu erzielen.

Durch Einführung geeigneter Substituenten in eine oder in beide Reaktionskomponenten kann man symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Iso-dibenzanthronyle erhalten. Von den sehr zahlreichen, theoretisch denkbaren Substitutionsprodukten haben wir eine Anzahl hergestellt, beschränken uns aber darauf, im Versuchsteil wenige, typische Vertreter zu beschreiben.

Wie wir erwartet hatten, gehen die Iso-dibenzanthronyle leicht und glatt in die entsprechenden Iso-dibenzanthrone über, z. B. durch äthylalkoholisches Kali bei etwa 125°, durch Natrium-anilid in Anilin allmählich sogar schon bei Zimmertemperatur.

Die Bz1-Halogen-benzanthrone sollten ihrerseits, da sie über beweglichen Wasserstoff in der 2-Stellung verfügen,

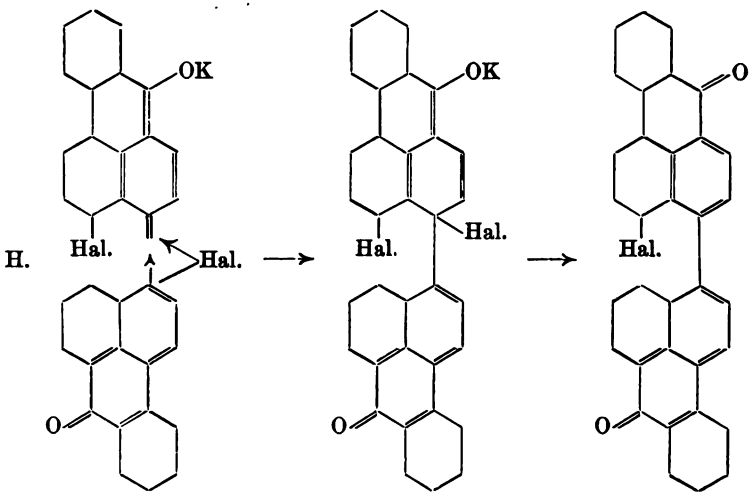
[1]) DRP. 193959. [2]) DRP. 468475.

[3]) B. 60, 1186 (1927).

[4]) Erhalten durch Nitrieren von Benzanthron und Reduktion der Nitroverbindung (vgl. Versuchsteil, S. 285).

Digitized by Google

bei niedriger Temperatur enolisierbar sein und an die dabei entstehenden para-Enole müßte sich dann, genau wie an das para-Enol des Benzanthrons, nicht enolisiertes Bz1-Halogen-benzanthron addieren können (H):



In der Tat erhält man bei der Einwirkung von Natriumanilid in Anilin auf das Bz1-Fluor-benzanthron neben größeren Mengen stickstoffhaltiger Nebenprodukte ein bei 350—351° schmelzendes Kondensationsprodukt, dessen Fluorgehalt annähernd einem Monofluor-dibenzanthronyl entspricht und das mit Alkali und sogar schon durch bloßes Erhitzen unter Abspaltung von Fluorwasserstoff leicht und in quantitativer Ausbeute Iso-dibenzanthron liefert. Daß die analytische Fluorbestimmung stets etwas zu niedrige Werte ergab, läßt sich unseres Erachtens durch die Annahme erklären, daß unter den Reaktionsbedingungen ein Ersatz des Fluors durch Wasserstoff nicht ganz zu vermeiden ist, daß also das so erhaltene Bz1-Fluor-2-Bz1'-dibenzanthronyl noch geringe, durch Krystallisation kaum restlos zu entfernende Mengen 2-Bz1'-Dibenzanthronyl enthält.

Versuche, die wir unter den gleichen Bedingungen mit Bz1-Chlor-benzanthron anstellten, scheinen diese Auffassung zu bestätigen. Die stickstofffreien Anteile des Reaktions-

Digitized by Google

produktes weisen für ein Chlor-iso-dibenzantronyl viel zu geringen Chlorgehalt und wechselnden, sehr unscharfen Schmelzpunkt auf. Sie lassen sich aber durch alkoholische Kalischmelze unter Chlorwasserstoffabspaltung glatt in Iso-dibenzanthron überführen, müssen also aus Gemischen von Iso-dibenzanthronyl und Bz1-Chlor-iso-dibenzanthronyl bestehen. Es scheint uns daher auch wahrscheinlich, daß eine dieser Verbindungen oder beide als nicht isolierbare Zwischenprodukte bei der eingangs erwähnten Darstellung des Iso-dibenzanthrons aus dem Bz1-Chlor-benzanthron durch alkoholische Kalischmelze auftreten.

Versuchsteil.

(Mitbearbeitet von Dr. Hugo Wolff und Dr. Hans Emmer).[1])

1. *Bz 1-Bz 1'-Dibenzanthronyl aus Bz 1-Brom-benzanthron.*[2])

Ein Gemisch gleicher Teile fein gepulvertes Bz1-Brom-benzanthron und Naturkupfer C wird 3 Stunden lang auf 280—300° erhitzt. Die anfangs dünnflüssige Schmelze erstarrt zu einem harten Kuchen. Dieser wird zwecks Entfernung unveränderten Bz1-Brom-benzanthrons mit Aceton ausgekocht. Der Rückstand wird dann erschöpfend mit o-Dichlor-benzol ausgezogen. Aus den eingeengten Dichlorbenzolfiltraten scheidet sich das Bz1-Bz1'-Dibenzanthronyl in braunen Warzen aus, die zur Analyse nochmals aus o-Dichlor-benzol, in dem sie sich in der Hitze mit goldgelber Farbe lösen, umkrystallisiert werden. Das so gereinigte Produkt besteht aus dunkelgelben, lanzettförmigen, meist sternförmig gruppierten Nädelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 412—414° (unkorr.). In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit leuchtend carminroter Farbe und intensiv ziegelroter Fluorescenz.

---

[1]) An der experimentellen Bearbeitung waren außerdem beteiligt: Dr. G. Böhner, Dr. L. Ester, Dr. A. Goebel u. Dr. Jul. Müller.

[2]) Erhalten nach DRP. 193959, Beisp. 1, Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chlor-benzol 178°.

Digitized by Google

0,2038, 0,1810 g Subst.: 0,6620, 0,5890 g CO_2, 0,0745, 0,0676 g H_2O.

$C_{34}H_{18}O_2$ (458,3)	Ber.	C 89,1		H 4,0
	Gef.	„ 88,6	88,8	„ 4,1 4,2

2. *Dibenzanthron aus Bz 1-Bz 1'-Dibenzanthronyl.*

In eine aus 50 g Ätzkali (90 Proc.) und 50 ccm Methylalkohol durch Kochen unter Rückfluß hergestellte Schmelze werden bei 115—120° unter Rühren 10 g feinst gepulvertes Bz1-Bz1'-Dibenzanthronyl eingetragen. Die Dibenzanthronbildung setzt fast augenblicklich ein. Man rührt $1^1/_2$ bis 2 Stunden bei 115—120°, gießt die dunkle Schmelze in Wasser und kocht die rotviolette Flüssigkeit unter Einleiten von Luft, bis das Dihydro-dibenzanthron zum Farbstoff oxydiert ist. Das so in quantitativer Ausbeute erhaltene nahezu reine Dibenzanthron wird zur Analyse aus etwa 500 Teilen siedendem Nitrobenzol krystallisiert. Man erhält ein blauschwarzes, aus Nädelchen bestehendes Pulver, das nach Analyse und Reaktionen identisch ist mit Violanthron. Es löst sich leicht in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Küpe ist rotviolett und fluoresciert intensiv rot.[1])

0,1831 g Subst.: 0,5980 g CO_2, 0,0594 g H_2O.

$C_{34}H_{16}O_2$ (456,3)	Ber.	C 89,4		H 3,5
	Gef.	„ 89,1		„ 3,6.

3. *2,2'-Dibenzanthronyl aus Benzanthron.*

a) *Mit Kali und einem Alkohol ohne Verdünnungsmittel.* Man trägt 75 g fein gepulvertes Benzanthron in eine aus 300 g Ätzkali und 180 g Äthylalkohol bei 95—100° unter Abdestillieren des überschüssigen Alkohols bereitete Schmelze ein und rührt die zähflüssige Masse einige Stunden bei 100 bis 105°. Hierbei geht ihre Farbe von Braungelb in Olive bis Dunkelgrün über; man läßt nun zunächst bei 95—100° 600 g Wasser zufließen, wobei der freiwerdende Äthylalkohol abdestilliert, verdünnt dann mit viel Wasser, kocht an der Luft, bis das Reaktionsprodukt sich völlig ab-

[1]) Scholl u. Seer, A. **394**, 172 (1912).

Digitized by Google

geschieden hat, filtriert, wäscht neutral und trocknet. Aus den gelben, grün fluorescierenden Filtraten kann man durch Ansäuern geringe Mengen des bekannten 2-Oxybenzanthrons[1]) in unreiner Form abscheiden, das sich durch Krystallisation aus o-Dichlor-benzol reinigen läßt. Das in praktisch 100-proc. Ausbeute entstandene wasserunlösliche Hauptprodukt der Reaktion ist ein olivegefärbtes Pulver und enthält etwa 75—80 Proc. 2,2′-Dibenzanthronyl.

Der Rest besteht aus dunklen Substanzen unbekannter Konstitution, von denen nur gesagt sei, daß sie phenolischen Charakter haben. Sie lösen sich nämlich in Aceton oder Pyridin in Gegenwart von Ätzalkalien mit schöner grünstichigblauer Farbe. Zu ihrer Entfernung aus dem rohen 2,2′-Dibenzanthronyl erhitzt man z. B. 75 g Rohprodukt, 35 g entwässerte Soda und 450 g Trichlor-benzol auf 195°, gibt allmählich 35 g p-Toluol-sulfosäure-methylester zu und hält unter gleichzeitigem Abdestillieren des entstandenen Wassers etwa 2 Stunden im Sieden. Nach dem Erkalten saugt man ab, wobei die Verunreinigungen, vermutlich in Form ihrer Alkyläther im Filtrat gelöst bleiben, entfernt anhaftendes Trichlor-benzol durch Wasserdampf, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet. Ausbeute 60—62 g (etwa 80 Proc. der Theorie). Schmelzp. 315—320°. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus o-Dichlor-benzol unter Zusatz geringer Mengen Absorptionskohle erhält man hellgelbe Nädelchen vom Schmelzp. 320—321° (unkorr.).

Das 2,2′-Dibenzanthronyl ist in niedrigsiedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich, leichter in höhersiedenden, z. B. Trichlor-benzol oder Nitro-benzol. Die Lösungen zeigen, solange das 2,2′-Dibenzanthronyl noch nicht vollkommen rein ist, eine intensiv scharlachrote Fluorescenz. Die des reinen Körpers sind blaßgelb ohne jede Fluorescenz. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot ohne Fluorescenz.

0,1878 g Subst.: 0,6131 g CO_2, 0,0694 g H_2O.

$C_{34}H_{18}O_2$ (458,3)	Ber.	C 89,1	H 4,0
	Gef.	„ 89,1	„ 4,1.

[1]) Perkin u. Spencer, a. a. O.

Digitized by Google

b) *Mit Kali und einem Alkohol in einem Verdünnungsmittel.* Wie schon erwähnt, tritt unter diesen Bedingungen die Bildung des 2,2'-Dibenzanthronyls aus dem Benzanthron je nach dem angewandten Alkohol bei sehr verschiedenen Temperaturen ein, z. B. bei Verwendung von Isopropylalkohol schon bei 10—15°. Das Optimum liegt für diesen Alkohol bei etwa 30—35°, für Äthylalkohol bei 70—75°, für Methylalkohol gegen 85°. Da die Technik der Versuche in allen Fällen die gleiche ist, bringen wir nur ein Beispiel:

In eine Lösung bzw. Suspension von 200 g fein gemahlenem Kaliumhydroxyd und 50 g Benzanthron in 1000 g trockenem Benzol läßt man in einem sorgfältig von Sauerstoff befreiten, gut getrockneten Stickstoffstrom bei 30—35° unter gutem Rühren 80 g Isopropylalkohol eintropfen. Nach etwa 3-stündigem Rühren gießt man die olivgrüne Reaktionsmasse in ein Gemisch von 2 Liter Wasser, 1,5 kg Eis und 300 g konz. Schwefelsäure, saugt ab, wäscht mit Benzol und Wasser und trocknet.

Ausbeute 38 g rohes 2,2'-Dibenzanthronyl als olivgelbes Krystallpulver vom Schmelzp. 302—306°, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus o-Dichlor-benzol oder Nitrobenzol unter Zusatz von Absorptionskohle rein erhalten wird.

c) *Mit Natrium-anilid in Anilin.* 48 g Natrium werden im trockenen Stickstoffstrom bei 170—180° unter Rühren in 1200 g wasserfreies Anilin, dem 0,2 g Nickeloxyd und 0,2 g Kupferbronze als Katalysatoren zugesetzt sind[1]) portionsweise eingetragen. Nach Lösung des Natriums kühlt man auf 30° ab und trägt auf einmal 180 g Benzanthron ein. Die Temperatur steigt während des Eintragens auf 40° und die Schmelze nimmt eine carminrote Farbe an. Man rührt noch 2 Stunden bei 40—45°, nimmt das Reaktionsgemisch mit überschüssiger, kalter, verdünnter Salzsäure auf, filtriert und wäscht mit kaltem Wasser neutral. Durch Extraktion des lufttrockenen, rötlichbraunen Reaktionsproduktes (214 g) mit siedendem Aceton erhält man 90 g

[1]) Vgl. DRP. 215339.

Digitized by Google

(etwa 50 Proc. der Theorie) rohes 2,2′-Dibenzanthronyl als bräunliches Pulver vom Schmelzp. 304—306°, das, wie unter b) angegeben gereinigt werden kann.

Aus den Aceton-Mutterlaugen krystallisiert beim Einengen ein gelbbrauner Körper aus, der unscharf bei 200—205° schmilzt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Xylol unter Zugabe von etwas Absorptionskohle erhält man den Körper rein in Form von langen, flachen, braunen Nadeln mit bläulichem Metallglanz, die bei 215° schmelzen. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht mit goldgelber Farbe löslich. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich rot ohne Fluorescenz.

Der Analyse nach ist der Körper ein *Anilino-benzanthron*:

0,1890 g Subst.: 0,5948 g CO_2, 0,0815 g H_2O. — 0,2074 g Subst.: 8,7 ccm N (28°, 754 mm).

$C_{28}H_{15}ON$ (321,25)	Ber.	C 86,0	H 4,7	N 4,4
	Gef.	„ 85,9	„ 4,8	„ 4,6.

Durch Behandlung mit 50-proc. Kalilauge bei 250° geht der Körper in eine in verdünnter Alkalicarbonatlösung gelb, mit grüner Fluorescenz lösliche stickstofffreie Oxy-verbindung vom Schmelzp. 304° über, die in den Reaktionen mit dem zum Vergleich nach Perkin und Spencer[1]) hergestellten 2-Oxy-benzanthron übereinstimmt und auch das gleiche Acetat (Schmelzp. 203°) liefert. In dem stickstoffhaltigen Reaktionsprodukt vom Schmelzp. 215° liegt also 2-Anilino-benzanthron vor.

4. *6,6′-Dimethyl-2,2′-dibenzanthronyl aus 6-Methyl-benzanthron mit methylalkoholischem Kali.*

Man trägt in eine bei 100° bereitete Schmelze aus 80 g Ätzkali und 50 g Methanol unter Rühren 10 g fein gepulvertes 6-Methyl-benzanthron ein und rührt das Gemisch 5 Stunden bei 100—105°. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgt in der unter 3a) beschriebenen Weise. Ausbeute: 6,5 g.

Das 6,6′-Dimethyl-2,2′-dibenzanthronyl krystallisiert aus hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, z. B. Nitro-benzol, in grünstichig gelben Nadeln vom Schmelzp. 357—358°, die sich in konz. Schwefelsäure mit ziegelroter Farbe ohne Fluorescenz lösen.

0,2058 g Subst.: 0,6723 g CO_2, 0,0832 g H_2O.

$C_{36}H_{22}O_2$ (486,4)	Ber.	C 88,9	H 4,6
	Gef.	„ 89,05	„ 4,5.

[1]) Perkin u. Spencer, a. a. O.

Digitized by Google

5. *6,6'-Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl aus 6-Chlor-benzanthron mit äthylalkoholischem Kali.*

Analog der Entstehung des 2,2'-Dibenzanthronyls aus dem Benzanthron durch äthylalkoholische Kalischmelze bei 100—105° bildet sich aus dem 6-Chlor-benzanthron des 6,6'-Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl. Gelbe Nadeln aus Nitro-benzol, Schmelzp. 407—408°. Seine Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist derjenigen des 2,2'-Dibenzanthronyls sehr ähnlich.

0,1940 g Subst.: 0,5498 g CO_2, 0,055 g H_2O. — 0,2408 g Subst.: 0,130 g AgCl.

$C_{34}H_{16}O_2Cl_2$ (527,2)	Ber.	C 77,4	H 3,1	Cl 13,5
	Gef.	„ 77,3	„ 3,2	„ 13,4.

6. *Dibenzanthron aus 2,2'-Dibenzanthronyl mit KOH.*

Man trägt in eine Schmelze aus 250 g Ätzkali und 20 g wasserfreiem Natriumacetat bei 240° 25 g 2,2'-Dibenzanthronyl ein und rührt die Masse etwa 2 Stunden bei 245—250°. Dann arbeitet man, wie unter 2. angegeben, auf und erhält in quantitativer Ausbeute reines Dibenzanthron.

Man kann den Perylenringschluß auch durch Erhitzen des 2,2'-Dibenzanthronyls mit 80-proc. Schwefelsäure in Gegenwart geringer Mengen Quecksilber-sulfat auf etwa 200° durchführen. Das so erhaltene Dibenzanthron enthält aber schwefelhaltige Verunreinigungen, vermutlich Sulfosäuren, die sich schwer vollständig entfernen lassen. Geht man dagegen vom 6,6'-Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl aus, so erhält man unter diesen Bedingungen glatt schwefelfreies 6,6'-Dichlor-dibenzanthron (vgl. 8.).

7. *6,6'-Dimethyl-dibenzanthron aus 6,6'-Dimethyl-2,2'-dibenzanthronyl mit KOH.*

Das 6,6'-Dimethyl-2,2'-dibenzanthronyl geht in der Kalischmelze bei 230° in etwa 2 Stunden quantitativ in den Farbstoff über. Dieser unterscheidet sich vom Dibenzanthron, dem er im übrigen sehr ähnlich ist, durch beträchtlich geringere Löslichkeit in hochsiedenden organischen Mitteln und durch seine etwas blaustichigere Färbung auf Baumwolle.

Analyse (aus Nitrobenzol):

0,1965 g Subst.: 0,6399 g CO_2, 0,0742 g H_2O.

$C_{36}H_{20}O_2$ (484,3)	Ber.	C 89,2	H 4,1
	Gef.	„ 88,8	„ 4,2.

Digitized by Google

8. *6,6'-Dichlor-dibenzanthron aus 6,6'-Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl mit Schwefelsäure + $HgSO_4$.*

10 g 6,6'-Dichlor-2,2'-dibenzanthronyl werden mit 200 ccm 80-proc. Schwefelsäure und 0,5 g Mercurisulfat so lange bei 190° gerührt, bis in einer Probe kein Ausgangsmaterial mehr zu erkennen ist, wozu etwa $2^1/_2$ Stunden erforderlich sind. Nach dem Erkalten saugt man auf einer Glasfilternutsche ab, wäscht mit 80-proc. Schwefelsäure und kocht den Rückstand mit Wasser aus.

Für die Analyse wurde das 6,6'-Dichlor-dibenzanthron zunächst durch Luft aus seiner filtrierten Hydrosulfitküpe ausgeschieden und dann aus viel siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert. Man erhielt so ein dunkelblaues, aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestehendes Pulver, das sich blauviolett in konz. Schwefelsäure löst und mit alkalischer Hydrosulfitlösung eine rotviolette Küpe bildet. Die Lösungsfarbe in siedendem Nitro-benzol ist blaurot mit roter Fluorescenz, die Färbung auf Baumwolle ähnelt derjenigen des 6,6'-Dimethyl-dibenzanthrons.

0,4000 g Subst.: 0,2180 g AgCl.

$C_{34}H_{14}O_2Cl_2$ (525,2) Ber. Cl 13,5 Gef. Cl 13,5.

9. *2-Chlor-benzanthron aus 2-Amino-benzanthron.*[1])

Man rührt das rotbraune Diazoniumsulfat aus 24,5 g = $^1/_{10}$ Mol. 2-Amino-benzanthron (Schmelzp. 223—224°) in feuchtem Zustande mit 100 ccm Salzsäure von 35 Proc. zu einem Teig an, den man sodann im Laufe von etwa 1 Stunde bei 25—30° unter gutem Rühren in eine Lösung von 20 g Kupferchlorür in 600 ccm Salzsäure von 12 Proc. einträgt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung verdünnt man mit Wasser, saugt ab, wäscht neutral und kocht den Saugkuchen mit 2-proc. Natronlauge aus.

Das Rohprodukt (25 g, Schmelzp. 185°) wird am besten durch Sublimation im Hochvakuum (1—2 mm, 240—260°) gereinigt, wobei man 82 Proc. der Theorie an fast reinem 2-Chlor-benzanthron vom Schmelzp. 193—194° erhält. Für die Analyse wird das Produkt mehrmals aus der etwa 25-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert. Man erhält es so in gelben Nadeln vom Schmelzp. 204—205°.

0,2545 g Subst.: 0,1380 g AgCl.

$C_{17}H_9OCl$ (264,6) Ber. Cl 13,4 Gef. Cl 13,4.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

Das 2-Chlor-benzanthron löst sich in konz. Schwefelsäure goldgelb ohne Fluorescenz. Seine Löslichkeit in organischen Mitteln ist ähnlich wie diejenige des Benzanthrons.

10. *2,2′-Dibenzanthronyl aus 2-Chlor-benzanthron und Benzanthron mit Natriumanilid.*

Ein äquimolekulares Gemisch von 23 g Benzanthron und 26,5 g 2-Chlor-benzanthron wird bei 5° im Stickstoffstrom in eine aus 450 g trockenem Anilin und 7 g Natrium (vgl. 3c) bereitete Lösung eingetragen. Die Temperatur steigt während des Eintragens auf 11°. Die anfangs braungelbe Farbe des Reaktionsgemisches wird langsam rotbraun. Man rührt noch 2 Stunden bei 11—12°. Aufarbeitung und Reinigung des rohen 2,2′-Dibenzanthronyls erfolgt gemäß 3c. Man erhält 31 g (59 Proc. d. Th.) eines gelbbraunen Pulvers, das unscharf bei 290—295° schmilzt; der Körper stimmt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Dichlorbenzol in allen Eigenschaften mit dem unter 3a) beschriebenen 2,2′-Dibenzanthronyl überein.

Aus den Acetonfiltraten wird durch Einengen unreines 2-Anilino-benzanthron erhalten.

Behandelt man statt des äquimolekularen Gemisches von Benzanthron und 2-Chlor-benzanthron die entsprechende Menge reinen Benzanthrons in der angegebenen Weise, so entsteht 2,2′-Dibenzanthronyl nur in Spuren.

11. *6-Methyl-2,2′-dibenzanthronyl aus 2-Chlor-benzanthron und 6-Methyl-benzanthron mit Natrium-anilid.*

Das 6-Methyl-2,2′-dibenzanthronyl, das analog 10. aus einem äquimolekularen Gemisch der Komponenten in einer Ausbeute von 32 Proc. d. Th. erhalten wurde, bildet, wiederholt aus o-Dichlor-benzol unter Zusatz geringer Mengen Absorptionskohle umkrystallisiert, goldgelbe, prismatische Krystalle, die physikalisch und chemisch denjenigen des 2,2′-Dibenzanthronyls sehr ähnlich sind. Sein Schmelzpunkt liegt bei 329—330°, derjenige eines Gemisches gleicher Teile 6-Methyl-2,2′-dibenzanthronyl und 2,2′-Dibenzanthronyl dagegen bei etwa 300°.

0,2038 g Subst.: 0,662 g CO_2, 0,0745 g H_2O.

$C_{35}H_{20}O_2$ (472,3)	Ber.	C 89,0	H 4,3
	Gef.	„ 88,6	„ 4,1.

Digitized by Google

12. *6-Chlor-2,2'-dibenzanthronyl aus 2-Chlor-benzanthron und 6-Chlor-benzanthron mit Natrium-anilid.*

Arbeitsweise und Ausbeute analog 11. Schmelzp. aus Dichlorbenzol und Xylol 313—314°.

0,2177 g Subst.: 0,6593 g CO_2, 0,0638 g H_2O. — 0,180 g Subst.: 0,0530 g AgCl.

$C_{34}H_{17}O_2Cl$ (492,8)	Ber.	C 82,8	H 3,5	Cl 7,2
	Gef.	„ 82,6	„ 3,3	„ 7,3.

13. *2,6-Dichlor-benzanthron aus 2,6-Dichlor-anthrachinon mit Glycerin, Kupfer und Schwefelsäure.*[1])

An Stelle des theoretisch zu erwartenden Gemisches von 2,6- und 3,7-Dichlor-benzanthron erhält man bei diesem Verfahren überraschenderweise ein praktisch einheitliches Produkt. Die Reaktion wird am besten mit nicht zu kleinen Substanzmengen in einem verbleiten Rührkessel durchgeführt.

139 g = $^1/_2$ Mol fein gepulvertes 2,6-Dichlor-anthrachinon werden bei etwa 130° in 4100 g Schwefelsäure von 96 Proc. gelöst. Darauf trägt man bei 130—135° 415 g Wasser und sodann bei der gleichen Temperatur in etwa $^1/_2$ Stunde eine Mischung von 75 g Kupferbronce und 75 g Glycerin ein. Die Reaktionsmasse färbt sich dabei rotbraun. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man noch etwa $^1/_2$ Stunde bei 130—135°, kühlt auf 70° ab und verdünnt unter anfänglicher Einhaltung einer Temperatur von 70—80° langsam mit Wasser. Wenn eine Säurekonzentration von etwa 35 Proc. H_2SO_4 erreicht ist, saugt man das in dunkelgrünen Flocken ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab, kocht es mit Wasser und verdünnter Natronlauge aus, wäscht und trocknet.

Das Rohprodukt (etwa 150 g) wird unter Zusatz von Absorptionskohle aus der zehnfachen Menge o-Dichlor-benzol umkrystallisiert und so in gelben Nadeln vom Schmelzp. 230° erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 100 g (66 Proc. d. Th.).

Die nochmals aus Nitro-benzol umkrystallisierte Substanz ist rein und schmilzt bei 234°.

---

[1]) DRP. 471021.

Digitized by Google

0,2574 g Subst.: 0,2470 g AgCl.

$C_{17}H_8OCl_2$ (299,1) Ber. Cl 23,7 Gef. Cl 23,7.

14. *6-Chlor-2,2'-dibenzanthronyl aus 2,6-Dichlor-benzanthron und Benzanthron mit Kalium-anilid.*

Die Kondensation wurde mit Kalium-anilid (hergestellt analog 3c aus 5,1 g Kalium) in 200 g Anilin durchgeführt. Ein Gemisch von 10 g Benzanthron und 13 g 2,6-Dichlor-benzanthron lieferte 12 g aceton-unlösliches Rohprodukt als gelbbraunes, unscharf bei 275—280° schmelzendes Pulver, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Xylol das unter 12. beschriebene reine 6-Chlor-2,2'-dibenzanthronyl ergab.

15. *6-Methyl-dibenzanthron aus 6-Methyl-2,2'-dibenzanthronyl mit KOH.*

Die Ätzkalischmelze des 6-Methyl-2,2'-dibenzanthronyls wird zweckmäßig bei etwa 240—250° durchgeführt und führt glatt zum 6-Methyl-dibenzanthron. Die Löslichkeit dieses Farbstoffes in organischen Mitteln ist geringer als diejenige des Dibenzanthrons, aber größer als diejenige des 6,6'-Dimethyl-dibenzanthrons. Ebenso liegt der Farbton seiner Ausfärbungen auf Baumwolle zwischen demjenigen der beiden genannten Farbstoffe.

Analyse (aus Nitrobenzol):

0,1830 g Subst.: 0,5980 g CO_2, 0,0692 g H_2O.

$C_{35}H_{18}O_2$ (470,3) Ber. C 89,3 H 3,9
Gef. „ 89,2 „ 4,2.

16. *Iso-dibenzanthron und Dibenzanthron aus Benzanthron.*

Die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes bei der Einwirkung alkoholischen Kaliumhydroxyds auf Benzanthron von der Temperatur und von dem verwendeten Alkohol geht aus den Figuren 1 und 2 hervor.

Figur 1 zeigt die Zusammensetzung der von nichtfärbenden Nebenprodukten befreiten Farbstoffgemische, die man bei verschiedenen Temperaturen aus Benzanthron mit Kali und Methyl-, Äthyl- bzw. Isopropylalkohol erhält.

Aus Figur 2 ersieht man den Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und den absoluten Ausbeuten an jedem der beiden Farbstoffe, bezogen auf Benzanthron, bei Verwendung von Äthyl- bzw. Isopropylalkohol.

Dazu ist zu bemerken, daß sich bei der Reaktion stets geringe Mengen 2-Oxy-benzanthron bilden, das beim Auswaschen des rohen Farbstoffgemisches mit heißem Wasser mit gelber Farbe und charak-

Digitized by Google

teristischer grüner Fluorescenz in Lösung geht. Der unlösliche Anteil enthält außer Dibenzanthron und Iso-dibenzanthron noch beträchtliche Mengen einer tiefgefärbten Substanz, die dem bei der Gewinnung des 2,2′-Dibenzanthronyls entstehenden Nebenprodukt ähnlich ist. Sie läßt sich wie dieses aus dem Reaktionsprodukt durch Behandlung mit alkylierenden Mitteln entfernen.

Den Gehalt der so gereinigten Farbstoffgemische an Dibenzanthron und Iso-dibenzanthron haben wir colorimetrisch bestimmt durch Vergleich ihrer Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure mit derjenigen von Mischungen be-

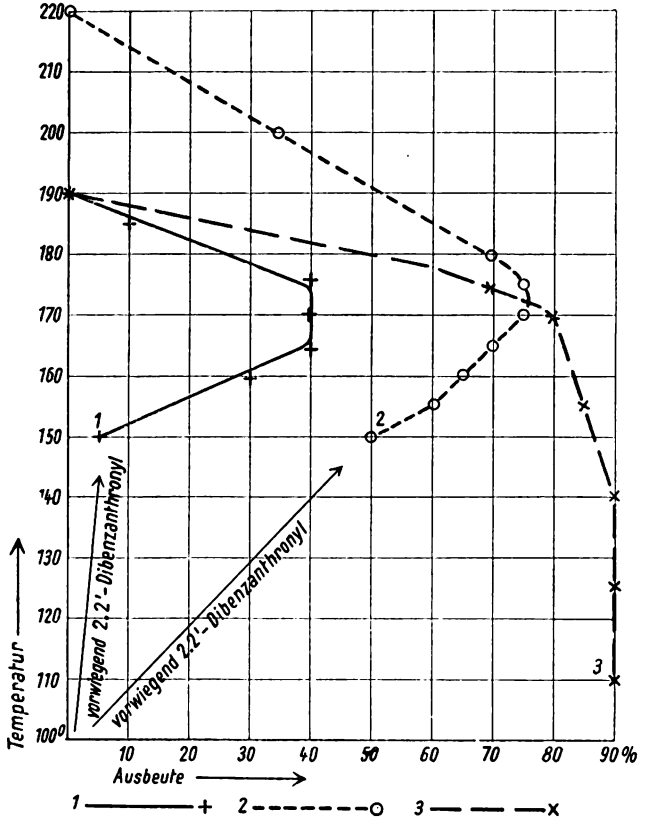


Fig. 1.

Gehalt an Iso-dibenzanthron in Gemischen von Dibenzanthron und Iso-dibenzanthron aus Benzanthron mit Kali und 1) mit Methylalkohol, 2) Äthylalkohol, 3) Isopropylalkohol

Digitized by Google

kannter Zusammensetzung. Man kann aber auch die beiden Farbstoffe voneinander trennen auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Hydroverbindungen in Natronlauge. Dihydro-iso-dibenzanthron ist in Natronlauge von 4 Proc. im Gegensatz zum Dihydro-dibenzanthron praktisch unlöslich.

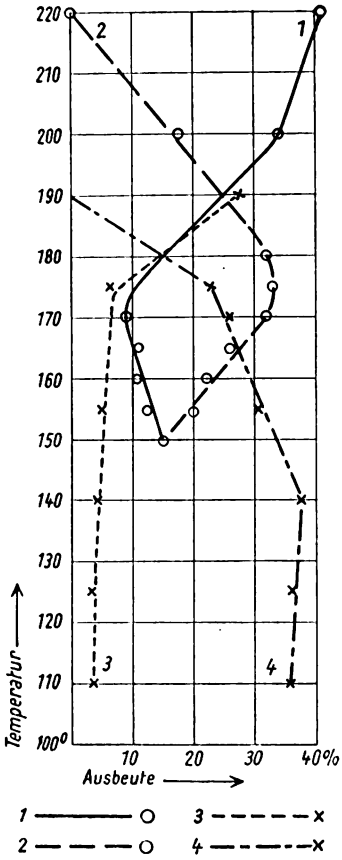


Fig. 2.

Fig. 2.

1) Proc. Dibenzanthron aus Benzanthron mit Kali und Äthylalkohol.
2) Proc. Iso-dibenzanthron aus Benzanthron mit Kali und Äthylalkohol.
3) Proc. Dibenzanthron aus Benzanthron mit Kali und Isopropylalkohol.
4) Proc. Iso-dibenzanthron aus Benzanthron mit Kali u. Isopropylalkohol.

Die beiden Bestimmungsmethoden lieferten genügend übereinstimmende Werte.

Die Technik der Kalischmelzen ist grundsätzlich die gleiche, wie sie bei der Herstellung des 2,2′-Dibenzanthro-

Digitized by Google

nyls beschrieben wurde. Wir geben im folgenden kurz nur einen der zahlreichen Versuche wieder:

Ein Gemisch von 300 g Isopropylalkohol und 400 g fein gemahlenem 90-proc. Kaliumhydroxyd wird langsam auf 160° aufgeheizt. Dabei destillieren etwa 100 g Isopropylalkohol ab. Man läßt nun die Schmelze auf 120 bis 125° abkühlen und trägt bei dieser Temperatur unter möglichstem Luftausschluß 100 g Benzanthron innerhalb etwa 20 Minuten ein. Nach dreistündigem Rühren bei 120—125° wird mit Wasser verdünnt und der Farbstoff durch Einleiten von Luft in der Wärme ausgefällt. Die Ausbeute an rohem Farbstoffgemisch beträgt 100 g.

Zur Reinigung des Rohfarbstoffes wird er mit der gleichen Menge calcinierter Soda und Dimethylsulfat in der zehnfachen Menge Trichlorbenzol 2 Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und der Rückstand nacheinander mit Trichlor-benzol, Alkohol und heißem Wasser gut ausgewaschen. Das so in einer Ausbeute von 40 g erhaltene gereinigte Farbstoffgemisch löst sich in konz. Schwefelsäure mit der gleichen blaustichig grünen Farbe wie ein Mischung aus 90 Proc. Iso-dibenzanthron und 10 Proc. Dibenzanthron.

Zur Kontrolle der colorimetrischen Analyse werden 20 g des gereinigten, fein gepulverten Farbstoffgemisches mit 700 ccm Wasser, 100 g 20-proc. Natronlauge und 15 g Natriumhydrosulfit 10 Minuten auf siedendem Wasserbad digeriert. Die auf 60° abgekühlte violette Küpe wird durch Absaugen von dem unter diesen Umständen praktisch unlöslichen dunkelblauen Dinatriumsalz des Dihydro-iso-dibenzanthrons getrennt. Der Niederschlag wird zunächst mit einer alkalischen Natriumhydrosulfitlösung der angegebenen Zusammensetzung und dann mit heißem Wasser gewaschen, wobei er unter Dehydrierung eine rotviolette Farbe annimmt. Der so in einer Ausbeute von durchschnittlich 17,2 g (86 Proc.) erhaltene Farbstoff stimmt in allen Reaktionen mit dem bekannten Iso-dibenzanthron[1])

[1]) DRP. 194252; Scholl u. Seer, A. 394, 172 (1912).

Digitized by Google

überein. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein grüner Farbe.

Geht man von einem *iso*-dibenzanthron-armen Farbstoffgemisch aus, so ist meist eine Wiederholung der beschriebenen Operation nötig, um die letzten Reste von Dibenzanthron aus dem Iso-dibenzanthron zu entfernen.

Aus den Filtraten erhält man durch Einleiten von Luft in der Hitze im vorliegenden Falle 2 g (10 Proc.) eines der Lösungsfarbe in Schwefelsäure nach noch durch geringe Mengen Iso-dibenzanthron verunreinigten Dibenzanthrons.

17. *2-Bz 1'-Dibenzanthronyl aus Bz 1-Chlor-benzanthron*[1]) *und Benzanthron mit Natrium-anilid.*

Man löst 10 g Natrium bei 170—180° in 450 g trockenem Anilin (vgl. 3c) und trägt bei —5° im Stickstoffstrom rasch ein äquimolekulares Gemisch von 23 g Benzanthron und 26,5 g Bz1-Chlor-benzanthron ein. Die Temperatur steigt im Verlauf des Eintragens um 6—7°, das Reaktionsgemisch wird zähflüssiger und nimmt eine hellrotbraune Farbe an. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion, die nach einer Stunde schon fast beendet ist, noch 3—4 Stunden bei 0—2°. Dann arbeitet man, wie unter 3c angegeben, auf. Durch Extraktion des hellbraunen Rohproduktes mit siedendem Aceton erhält man 20,5 g (46 Proc. d. Th.) rohes 2-Bz1'-Dibenzanthronyl als gelbgrünes Pulver, das unscharf bei 310—312° schmilzt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Trichlor-benzol und zuletzt aus Nitro-benzol unter Zugabe von geringen Mengen Absorptionskohle wird das reine 2-Bz1'-Dibenzanthronyl in schwach gelbgrün gefärbten prismatischen Nädelchen vom Schmelzp. 331—332° erhalten.

Der Körper ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen tiefersiedenden Lösungsmitteln, leichter in siedendem Trichlor-benzol, Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. Die Lösungen sind blaßgelb ohne Fluorescenz. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist etwas blaustichiger rot als diejenige des 2,2'-Dibenzanthronyls.

---

[1]) Dargestellt nach DRP. 193859, Beisp. 3; Schmelzpunkt des mehrmals aus Chlor-benzol umkrystallisierten Produktes 182°.

Digitized by Google

0,1975 g Subst.: 0,6435 g CO_2, 0,0694 g H_2O.

$C_{34}H_{18}O_2$ (458,3)	Ber.	C 89,1	H 4,0
	Gef.	„ 88,9	„ 3,9.

18. *Bz1-Nitro-benzanthron aus Benzanthron mit Salpetersäure in Nitro-benzol.*

In eine Suspension von 100 g fein verteiltem Benzanthron in 850 g Nitro-benzol läßt man bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren 66 g Salpetersäure von 87 Proc. in etwa einer Stunde eintropfen. Das Benzanthron geht dabei mit rotgelber Farbe in Lösung. Man erwärmt 2—3 Stunden auf 40—50° und läßt dann erkalten. Das Reaktionsgemisch erstarrt zu einem Krystallbrei; man verdünnt ihn mit dem gleichen Gewicht Alkohol, saugt ab und wäscht gründlich mit Alkohol.

Ausbeute: 83 g Rohprodukt. Grünlichgelbes krystallines Pulver vom Schmelzp. 233°; aus der zehnfachen Menge Eisessig krystallisiert, gelbe Nadeln, Schmelzp. 244—245°.

Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist goldgelb ohne Fluorescenz.

0,2090 g Subst.: 9,6 ccm N (27°, 752 mm).

$C_{17}H_9O_3N$ (275,2)	Ber.	N 5,1	Gef. N 5,0.

19. *Bz1-Amino-benzanthron.*

20 g Bz1-Nitro-benzanthron, durch Lösen in Schwefelsäure und Eingießen der Lösung in Wasser in feine Verteilung gebracht, werden nach dem Absaugen und Auswaschen mit 200 g einer 15-proc. wäßrigen Natriumsulfidlösung $^1/_2$ Stunde kalt verrührt. Man heizt dann in $^1/_2$ Stunde zum Kochen, kocht noch 1 Stunde, saugt heiß ab und wäscht mit heißem Wasser aus.

Ausbeute: 16 g Bz1-Amino-benzanthron. Rotbraunes Pulver vom Schmelzp. 232—234°.

Durch Krystallisation aus wäßrigem Pyridin (etwa 80-proc.) erhält man das Produkt rein in Form von rotbraunen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 239—240°.

In Schwefelsäure von 66° Bé ist das Bz1-Amino-benzanthron mit rötlichgelber Farbe und gelber Fluorescenz löslich. Auffallend ist, daß die Lösungsfarbe in OH-freien Lösungsmitteln, wie Benzol und CCl_4, gelb bis orange, in OH-haltigen Medien, z. B. Alkohol, meist carminrot ist.

0,2040 g Subst.: 10,85 ccm N (27°, 762 mm).

$C_{17}H_{11}ON$ (245,2)	Ber.	N 5,7	Gef. N 5,9.

20. *Bz1-Fluor-benzanthron aus Bz1-Amino-benzanthron.*

24,5 g Bz1-Amino-benzanthron ($^1/_{10}$ Mol.) werden in konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Durch Ausgießen der schwefelsauren Lösung auf Eis wird das Di-

Digitized by Google

azoniumsulfat ausgefällt, nach dem Absaugen in 30—40° warmem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren mit überschüssiger Borfluorwasserstoffsäure versetzt. Das in annähernd quantitativer Ausbeute als gelber Niederschlag ausgeschiedene Bz1-Benzanthronyl-diazonium-borfluorid wird nach dem Trocknen bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf etwa 150° erhitzt und der harzige, braune Rückstand mit Eisessig ausgekocht. Nach dem Abkühlen saugt man von den ausgefallenen Nebenprodukten ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser und kocht den gelbbraunen Niederschlag mehrmals mit verdünnter Sodalösung aus. Das so in einer Menge von 15,7 g (etwa 63 Proc. d. Th.) erhaltene rohe Bz1-Fluor-benzanthron wird zur Reinigung am besten zunächst im Vakuum sublimiert und das Sublimat dann aus Eisessig umkrystallisiert. Das reine Bz1-Fluor-benzanthron bildet gelbe, bei 194—195° schmelzende Nadeln und ist in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Bz1-Chlor-benzanthron sehr ähnlich.

0,1905 g Subst.: 0,5740 g CO_2, 0,0669 g H_2O.

$C_{17}H_9OF$ (248)	Ber.	C 82,26	H 3,6
	Gef.	„ 82,2	„ 3,9.

0,8000 g Subst.: 0,1235 g CaF_2.

Ber. F 7,7 Gef. F 7,5.

21. *2-Bz1'-Dibenzanthronyl aus Bz1-Fluor-benzanthron und Benzanthron mit Natrium-anilid.*

Ersetzt man in 17. das Bzl-Chlor-benzanthron durch die äquivalente Menge Bz1-Fluor-benzanthron, so erhält man in praktisch der gleichen Ausbeute rohes 2-Bz1'-Dibenzanthronyl, das, wie dort angegeben, gereinigt werden kann.

22. *6-Methyl-2-Bz1'-dibenzanthronyl aus Bz1-Chlor-benzanthron und 6-Methyl-benzanthron mit Natrium-anilid.*

Ein Gemisch aus 21,2 g 6-Methyl-benzanthron und 23 g Bz1-Chlorbenzanthron ergab bei der unter 17. angegebenen Behandlung 23,5 g (50 Proc. d. Th.) eines in heißem Aceton unlöslichen grünlichgelb gefärbten Pulvers. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol und zuletzt aus Nitro-benzol unter Zusatz von aktiver Kohle erhielt man daraus das reine 6-Methyl-2-Bz1'-dibenzanthronyl in gelbbräunlichen spießigen Nadeln vom Schmelzp. 371—372°. Es löst sich in höher siedenden organischen Lösungsmitteln etwas schwerer als das 2-Bz1'-Dibenzanthronyl mit schwach gelber Farbe ohne Fluorescenz.

0,2090 g Subst.: 0,6801 g CO_2, 0,790 g H_2O.

$C_{35}H_{20}O_2$ (472,3)	Ber.	C 89,0	H 4,3
	Gef.	„ 88,8	„ 4,2.

Digitized by Google

23. *6-Chlor-2-Bz1'-dibenzanthronyl aus Bz1-Chlor-benzanthron und 6-Chlor-benzanthron mit Natrium-anilid.*

Das Verfahren entspricht dem unter 17. beschriebenen. Gegen Ende der Reaktion läßt man die Temperatur bis auf 120° steigen. Das 6-Chlor-2-Bz1'-dibenzanthronyl bildet glänzende, blaßgelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 375—376°. Im übrigen ist es dem 6-Methyl-2-Bz1'-dibenzanthronyl sehr ähnlich.

0,2154 g Subst.: 0,6547 g CO_2, 0,0679 g H_2O. — 0,3140 g Subst.: 0,0907 g AgCl.

$C_{34}H_{17}O_2Cl$ (492,8)	Ber.	C 82,8	H 3,5	Cl 7,2
	Gef.	„ 82,9	„ 3,5	„ 7,1.

24. *Iso-dibenzanthron aus 2-Bz1'-Dibenzanthronyl.*

a) *Mit äthylalkoholischem Kali.* Man trägt in eine bei 125° bereitete Schmelze aus 50 g 90-proc. Ätzkali und 50 ccm Äthylalkohol unter Rühren 10 g 2-Bz1'-Dibenzanthronyl in feinst gepulvertem Zustand ein, steigert die Temperatur auf 130° und rührt, bis eine Probe der Schmelze sich in Schwefelsäure rein grün löst, wozu etwa $1^1/_2$—2 Stunden erforderlich sind. Man gießt die Schmelze in Wasser und kocht die tiefblau gefärbte wäßrige Lösung der Leukoverbindung unter Einleiten von Luft. Das in dunkelblauvioletten Flocken nahezu rein ausgeschiedene Iso-dibenzanthron wird abgesaugt und neutral gewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ.

b) *Mit Natrium-anilid.* In eine Lösung, die man, wie unter 3c beschrieben, aus 2 g Natrium und 200 g trockenem Anilin bereitet hat, trägt man im Stickstoffstrom bei 125° 10 g 2-Bz1'-Dibenzanthronyl ein. Die Temperatur steigt dabei auf 135° und die Masse nimmt eine blauviolette Farbe an. Zur Beendigung der Reaktion wird die Temperatur auf 150° erhöht und noch 1 Stunde lang gehalten. Nach dem Erkalten wird in verdünnte Salzsäure gegossen, der dunkelblaue Niederschlag abfiltriert, neutral gewaschen und getrocknet. Durch Auskochen des Produktes mit Xylol erhält man 9,5 g reines Iso-dibenzanthron.

25. *6-Methyl-iso-dibenzanthron aus 6-Methyl-2-Bz1'-dibenzanthronyl mit äthylalkoholischem Kali.*

10 g 6-Methyl-2-Bz1'-dibenzanthronyl werden in der gleichen Weise, wie unter 24a beschrieben, mit alkoholischem Kali behandelt.

Digitized by Google

Man löst den in quantitativer Ausbeute erhaltenen Rohfarbstoff in der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure bei 100—105°; beim Erkalten scheidet er sich in feinen verfilzten Nädelchen nahezu rein aus. In seinen Eigenschaften ist der Farbstoff dem Iso-dibenzanthron sehr ähnlich, färbt aber blaustichiger violett als dieses. Zur Analyse wurde er zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, aus dem er in kleinen spießigen Nadeln mit starkem Oberflächenglanz erhalten wird. Die Substanz ist außerordentlich schwer verbrennbar.

0,2163 g Subst.: 0,7043 g CO_2, 0,0730 g H_2O.

$C_{35}H_{18}O_2$ (470,3)	Ber.	C 89,3	H 3,9
	Gef.	„ 88,8	„ 3,8.

26. *6-Chlor-iso-dibenzanthron aus 6-Chlor-2-Bz1'-dibenzanthronyl mit äthylalkoholischem Kali.*

Der Farbstoff, der in analoger Weise wie das Iso-dibenzanthron gewonnen wird, krystallisiert aus der grünen Lösung in konz. Schwefelsäure in schönen kupferbronzeglänzenden Nadeln. In organischen Lösungsmitteln ist er noch schwerer löslich als das Iso-dibenzanthron und das 6-Methyl-iso-dibenzanthron. Von diesen unterscheidet er sich ferner durch die wesentlich blaustichigere Nuance seiner Färbung auf Baumwolle. Der zur Analyse aus Nitrobenzol krystallisierte Farbstoff bildet feine verfilzte Nädelchen.

0,2110 g Subst.: 0,0606 g AgCl.

$C_{34}H_{15}O_2Cl$ (490,75) Ber. Cl 7,2 Gef. Cl 7,1.

27. *Bz1-Fluor-2-Bz1'-dibenzanthronyl aus Bz1-Fluor-benzanthron.*

49,6 g Bz1-Fluor-benzanthron werden im Stickstoffstrom bei −5° in eine aus 11,4 g Natrium und 400 g Anilin hergestellte Lösung eingetragen. Man rührt die Masse noch etwa 3—4 Stunden bei 0—2° und isoliert daraus durch Behandlung mit Salzsäure und Extraktion des Niederschlages mit Aceton etwa 18 g (36 Proc. d. Th.) eines bräunlichen, unscharf zwischen 330 und 340° schmelzenden Pulvers. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus o-Dichlor-benzol unter Zusatz von Absorptionskohle erhält man bei 350—352° schmelzende goldgelbe rhombische Prismen.

0,8000 g Subst.: 0,0526, 0,0510 g CaF_2.

$C_{34}H_{17}O_2F$ (476,3) Ber. F 4,0 Gef. F 3,2, 3,1.

Die Substanz wird wie das 2-Bz1'-Dibenzanthronyl durch alkoholisches Kali bei 110—125° quantitativ zu Iso-dibenz-

Digitized by Google

anthron kondensiert. Sie unterscheidet sich vom Iso-dibenzanthronyl aber ganz charakteristisch durch die Fähigkeit, schon durch bloßes Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Fluor-wasserstoff in Iso-dibenzanthron überzugehen.

Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge. XVII.

Über das Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeiten von molekularem Sauerstoff und Hydroperoxyd;

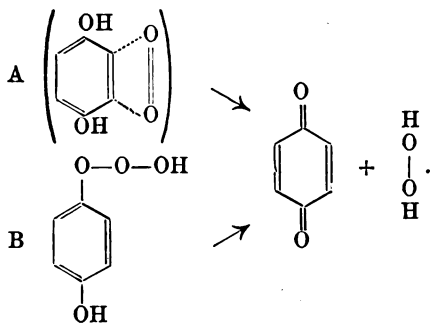
von *Heinrich Wieland* und *Wilhelm Franke.*

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 8. Juli 1929.)

Bei zahlreichen Autoxydationen hat man als Produkt der ersten Stufe der Einwirkung des molekularen Sauerstoffs *Hydroperoxyd* nachweisen können, ein Hinweis darauf, daß solche Vorgänge eine Entziehung von Wasserstoff, eine Dehydrierung zum Inhalt haben. Nach dem Prinzip der Stufenreaktionen wird man zweifellos annehmen müssen, daß primär eine Additionsverbindung zwischen Sauerstoff und Substrat zustande kommt, die jedoch so rasch zerfällt, daß ihr Nachweis bisher in keinem Fall geglückt ist. Wenigstens dann nicht, wenn die Reaktion in einer Wegnahme von Wasserstoff aus dem Substrat endet. Denkt man z. B. an die Autoxydation irgendeiner organischen Leukoverbindung und nehmen wir als einfachsten Typus das *Hydrochinon*, so hat man die Wahl, sich mit der Annahme einer durch „Molekularvalenzen" zusammengefügten Primärverbindung zu begnügen (A), oder dieselbe mit normalen Valenzbindungen auszustatten (B).

Digitized by Google



Auch beim Übergang von Metallsalzen niederer Wertigkeitsstufe in solche von höherer durch elementaren Sauerstoff, z. B. bei $Cu^{I} \longrightarrow Cu^{II}$, $Co^{II} \longrightarrow Co^{III}$ hat man das Auftreten von Hydroperoxyd beobachtet, niemals jedoch bei der Autoxydation von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen. Aus diesem Grund neigt man vielfach dazu, bei dieser Reaktion einen anderen Verlauf anzunehmen, als da, wo H_2O_2 nachweisbar ist. Man schreibt dem zweiwertigen Eisen die Fähigkeit zu, den molekularen Sauerstoff zu einem höheren Oxyd zu binden, das dann selbst auf anderes Fe^{II} oxydierend wirke. Diese Vorstellung glauben wir in einer ausführlichen Abhandlung über die Aktivierung des Sauerstoffs durch Eisen, die vor Jahresfrist erschien[1]), widerlegt zu haben. Es ist uns allerdings nicht gelungen, den Beweis für das intermediäre Auftreten von H_2O_2 auch nur in einem der untersuchten Beispiele zu führen. Der Mißerfolg wurde durch die dem Sauerstoff weit überlegene Reaktionsgeschwindigkeit des Hydroperoxyds in Eisen-Systemen qualitativ zu begründen versucht. Jedoch fehlte eine genauere Feststellung des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten von Sauerstoff und Hydroperoxyd, das unseres Wissens bisher noch nie quantitativ bestimmt wurde.

Wenn man dieses Verhältnis kennt, so läßt sich mit einiger Sicherheit etwas darüber aussagen, ob in dem unter-

[1]) A. **464**, 101 (1928).

Digitized by Google

suchten Fall der Nachweis von H_2O_2 als Zwischenprodukt des Autoxydationsvorgangs überhaupt möglich ist oder nicht.

Wir haben uns nicht nur mit dem Übergang von Fe^{II} zu Fe^{III} durch O_2 und H_2O_2 beschäftigt, sondern auch mit der Bestimmung der kinetischen Verhältnisse bei zwei Reaktionen, bei denen Hydroperoxyd als Zwischenprodukt der Autoxydation nachgewiesen werden kann, nämlich $Cu^{I} \longrightarrow Cu^{II}$ und $Co(CN)_6^{IV} \longrightarrow Co(CN)_6^{III}$.

I. Die Autoxydation von Hexacyano-kobalt-(II)-kalium.

Diese Reaktion ist von Manchot und Herzog[1]) als besonders klares Beispiel einer Autoxydation erkannt worden, bei der dem Sauerstoff die Aufgabe zufällt, Wasserstoff aufzunehmen.

Die Tatsache, daß unter den von Manchot angewandten Bedingungen, Schütteln der Lösung des komplexen Co^{II}-Salzes unter Sauerstoff, zwei Sauerstoffäquivalente, d. h. $^1/_2$ Mol O_2 verbraucht werden, also so gut wie aller Sauerstoff in Hydroperoxyd übergeht, erweckt den Eindruck, als ob eine Oxydation des Salzes durch Hydroperoxyd überhaupt nicht stattfinde.

Vergleicht man nun den Sauerstoffverbrauch des Hexacyano-Salzes in dem reinen Gas mit dem in Luft oder einer O_2—N_2-Mischung von noch niedrigerem Sauerstoffgehalt, so findet man, daß er beim gleichen Endeffekt der völligen Oxydation sich mit abnehmender O_2-Konzentration verringert. Da im gleichen Sinne auch die Menge des gebildeten Hydroperoxyds sich ändert, so ergibt sich der Schluß, daß sich hier auch dieses an der Oxydation beteiligt hat.

Die Ansätze bestanden aus 6 ccm $^m/_{10}$-KCN, 3 ccm H_2O und 1 ccm $^m/_{10}$-$CoCl_2$; die Lösung des Kobaltsalzes war im Thermostaten auf die Versuchstemperatur von 10° gebracht und wurde unmittelbar vor Beginn des Versuchs zu der KCN-Lösung gefügt. Die O_2-Aufnahme wurde in der üblichen Weise in Barcroft-Warburgschen Schüttelgefäßen gemessen. Manometerflüssigkeit: Brodiesche Lösung.

[1]) B. **33**, 1742 (1900).

Digitized by Google

cmm O_2-Aufnahme nach Minuten	reiner O_2 a	Luft b	etwa 2—3 % O_2 c
$^1/_4$	575	417	360
$^1/_2$	810	615	510
$^3/_4$	945	745	545
1	1035	835	580
$1^1/_2$	1090	935	625
2	1090	965	645
5	1090	995	690
10	1090	1010	700
15	1090	1010	700

Für den Verbrauch von Sauerstoff unter ausschließlicher Bildung von H_2O_2 werden 1120 cmm verlangt, ein Betrag, der unter reinem Sauerstoff nahezu erreicht wird. Beim Ansatz in Luft kommt die Reaktion nach Verbrauch von 90 Proc. jener Menge zum Stillstand, in stark verdünntem Sauerstoff sind es nur 62 Proc.

Es muß also, wenn sich die Reaktion des Sauerstoffs infolge seiner geringeren Konzentration verzögert hat, das gebildete Hydroperoxyd sich am Umsatz beteiligt haben.

Ob und in welchem Maß dies zutrifft, war leicht durch die quantitative H_2O_2-Bestimmung am Ende des Versuchs festzustellen. Hydroperoxyd läßt sich neben den beiden komplexen Co-Cyaniden und neben Kaliumcyanid ohne Schwierigkeit wie üblich in saurer Lösung jodometrisch bestimmen. Am Ende des in der voranstehenden Tabelle wiedergegebenen Umsatzes enthielten die Lösungen folgende Mengen an H_2O_2:

	a	b	c
ccm $^n/_{10}$-H_2O_2	1,0	0,9	0,36
Aus dem O_2-Verbrauch ber. .	0,95	0,8	0,25

b und c zeigen mit aller Deutlichkeit die Beteiligung des Hydroperoxyds an der Oxydation.

In weiteren Versuchen, die mit H_2O_2 und Co^{II}-cyanid unter reinstem Stickstoff ausgeführt wurden, erkannte man, daß auch H_2O_2 eine ganz erhebliche Reaktionsgeschwindig-

Digitized by Google

keit besitzt. Um sie mit der von O_2 zu vergleichen, wiederholte man zuerst die Reihe der Tabelle auf Seite 292, bei den drei verschiedenen O_2-Konzentrationen *bei gleichzeitiger Gegenwart* der theoretisch erforderlichen H_2O_2-Menge, nämlich 1 ccm $^n/_{10}$.

Minuten	a	b	c
$^1/_2$	250	145	122
1	330	195	170
$1^1/_2$	360	230	170
2	365	245	170
5	375	245	185
10	375	245	185
$^n/_{10}$-H_2O_2 am Ende . .	0,60	0,55	0,33
Ber. aus O_2-Verbr. . .	0,63	0,37	0,25

Die Beteiligung des Hydroperoxyds tritt sehr deutlich hervor.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die beiden Oxydationsmittel O_2 und H_2O_2 in gleicher Konzentration auf die äquivalente Menge Kobalt–Komplexsalz zur Einwirkung gebracht. Der Verbrauch an H_2O_2 wurde durch jodometrische Bestimmung am Ende jeden Versuches bestimmt.

Die äquivalente O_2-Menge (560 cmm) ist ziemlich genau diejenige, die sich in 20 ccm Grundlösung (1 ccm $^m/_{10}$-$CoCl_2$, 6 ccm $^m/_{10}$-KCN, 13 ccm H_2O, bzw. H_2O_2-Lösung) bei 20° löst. Demgemäß wurde im kleinen Erlenmeyerkolben, und zwar in jeweils drei gleichen Ansätzen, die gesättigte O_2-Lösung hergestellt. Die Zugabe von H_2O_2 betrug in vier Reihen 1, 2, 5 und 10 ccm $^n/_{10}$. Nachdem die 20 ccm der vereinigten KCN- und H_2O_2-Lösung mit O_2 gesättigt waren, wurde der Kolben im dauernden O_2-Strom bis auf 1 ccm mit Glasperlen gefüllt, dann fügte man die Kobaltsalz-Lösung hinzu, verschloß sofort mit einem Gummistopfen und hielt die Lösung unter öfterem Schütteln 5 Minuten lang bei 20°. Schließlich erfolgte die H_2O_2-Bestimmung nach Eingießen der einzelnen Lösungen in je 20 ccm 10-proc. KJ-Lösung + 10 ccm 4 n-H_2SO_4. Zur Sicherheit dafür, daß zwischen H_2O_2 und Cyanid keine Reaktion erfolgt war, ließ man jeweils denselben Ansatz ohne Kobaltsalz mehrfach nebenher gehen.

Die in Klammern gesetzten Proc.-Werte bedeuten die Beteiligung von H_2O_2 und O_2 an der Oxydation der 1,0 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2 und 560 cmm O_2 äquivalenten Menge Co^{II}-Salz.

Digitized by Google

	I (1 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2)	II (2 ccm)	III (5 ccm)	IV (10 ccm)
H_2O_2-Anfangstiter	1,03, 1,01, 1,02, 1,02; Mittel: **1,02**	2,04, 2,04 Mittel: **2,04**	5,01, 5,03 Mittel: **5,02**	10,08, 10,12 Mittel: **10,1**
H_2O_2 nach dem Versuch	0,89, 0,82, 0,85 0,83; Mittel: **0,85**	1,76, 1,77, 1,72 Mittel: **1,75**	4,58, 4,50, 4,56 Mittel: **4,55**	9,46, 9,48, 9,46 Mittel: **9,46**
ccm $^n/_{10}$-Verbr.	0,17 (17 %)	0,29 (29 %)	0,47 (47 %)	0,64 (64 %)
Daher cmm O_2-Verbrauch.	465 (83 %)	398 (71 %)	292 (53 %)	202 (36 %)
Verhältnis $\frac{v\,O_2}{v\,H_2O_2}$	4,9	2,45	1,13	0,56

Man sieht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs rund fünfmal größer ist als die von Hydroperoxyd. Dieses Verhältnis drückt sich mit befriedigender Genauigkeit auch in den Versuchen II, III, IV mit erhöhter H_2O_2-Konzentration aus. Denn man kommt nach der Gleichung

$$\frac{v\,O_2}{v\,H_2O_2} = K \cdot \frac{c\,O_2}{c\,H_2O_2}$$

überall für K zu einem in der Nähe von 5 liegenden Wert.

	$\frac{v\,O_2}{v\,H_2O_2}$	$\frac{c\,O_2}{c\,H_2O_2}$	K
I	4,9	1	4,90
II	2,45	0,5	4,90
III	1,13	0,2	5,65
IV	0,56	0,1	5,60

Das durch unsere Bestimmungen festgelegte Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit von Hexacyano-(II)-kobaltiat mit O_2 und mit H_2O_2 erklärt mit aller Exaktheit die Tatsache, daß beim Schütteln des Salzes unter Sauerstoff fast die theoretische Menge an Hydroperoxyd festgehalten werden kann. Die Konzentration von O_2 vermindert sich im Laufe der Reaktion nicht und noch für $\frac{c\,O_2}{c\,H_2O_2} = 4$ käme

Digitized by Google

man zu einer H_2O_2-Menge von 95 Proc. des umgesetzten Sauerstoffs.

Die Dehydrierung von Hexacyano-kobalt-(II)-kalium durch Chinon und Methylenblau.

Das von Manchot festgestellte Auftreten von Hydroperoxyd bei der Autoxydation des komplexen Co-(II)-cyanids weist bereits darauf hin, daß hier ein Dehydrierungsprozeß vorliegt. Demgemäß mußte sich der molekulare Sauerstoff als Wasserstoffacceptor durch die so häufig verwandten Vertreter ersetzen lassen.

Chinon. Bei strengem Luftausschluß, unter reinstem Stickstoff wurde die aus 0,5 ccm $^m/_{10}$-$CoCl_2$-Lösung und 4,5 ccm $^n/_{10}$-KCN hergestellte Co^{II}-Komplexsalzlösung mit 5,0 und 5,5 ccm $^n/_{98}$-Chinonlösung in 2 Parallelversuchen zusammengebracht. $T = 25°$. Nach 1 Stunde fügte man 1 ccm 4 n-H_2SO_4 und 2 ccm 5-proc. KJ-Lösung hinzu und titrierte die geringe Menge ausgeschiedenen Jods mit $^n/_{100}$-$Na_2S_2O_3$.

Statt 4,9 ccm $^n/_{100}$-Chinon waren 4,8 und 4,9 ccm verbraucht.

Methylenblau. Die Versuche wurden in Thunberg-Röhren ausgeführt. Ansatz jeweils wie oben, dazu in 4 parallelen Ansätzen 8,0, 8,3, 8,5 und 9,0 ccm 0,006 n-MB-Lösung.

Die Entfärbung erfolgt fast augenblicklich. Nach 15 Sekunden waren die beiden ersten Farbstofflösungen völlig entfärbt, die dritte mit 8,5 ccm zeigte einen grünen Stich. Der theoretische Verbrauch beträgt 8,35 ccm der angewandten Lösung.

II. Die Autoxydation von Cu-(I)-Salz.

Der qualitative Nachweis, daß bei der Autoxydation von Cu-(I)-Salzen Hydroperoxyd entsteht, ist von M. Traube geführt worden[1]). Um in gleicher Weise wie beim Hexacyano-kobaltiat das Verhältnis der Oxydationsgeschwin-

[1]) B. **15**, 671 (1882). Die Richtigkeit dieser Angabe ist früher (A. **434**, 189 [1923]) zu Unrecht angezweifelt worden. Wir haben damals den Versuch offenbar in nicht genügend saurer Lösung nachgeprüft.

Digitized by Google

digkeiten von O_2 und H_2O_2 quantitativ zu bestimmen, wurde grundsätzlich wie dort verfahren. Gleichzeitig aber wurden die Verhältnisse auch bei wechselnder $H^{\cdot}$-Konzentration untersucht.

Man ging aus von einer Cu-(I)-Salz-Lösung, die erhalten wurde durch Auflösen von 1 g ($^{m}/_{10}$) Kupfer-(I)-chlorid in 98 ccm 15-proc. NaCl-Lösung, der 2 ccm 2 n-HCl zugefügt war. Sie wurde beständig unter Stickstoff gehalten.

Zur genauen Gehaltsermittlung bestimmte man in einer Probe das vorhandene Cu^{II} jodometrisch, oxydierte in einer zweiten mit einem kleinen Überschuß H_2O_2 zu Cu^{II}, zerstörte den unverbrauchten Rest durch kurzes Kochen und titrierte wiederum das frei gemachte Jod mit $^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$. Nach mehreren übereinstimmenden Bestimmungen war die Lösung 0,08 n.

Die Reaktionslösungen waren gepuffert mit den nachstehend angegebenen Zusätzen. Sie wurden in der gleichen Weise, wie dies früher (S. 293) beschrieben ist, mit Sauerstoff gesättigt. Zur Bestimmung der gelösten Gasmenge wurde in der mit O_2 gesättigten Acetatlösung, wie sie verwendet wurde, ein Überschuß von Cu^{I}-Salz autoxydiert und das entstandene Cu^{II}-Salz jodometrisch bestimmt. Auf Grund dieser Analyse enthielten 20 ccm der Lösung 475 cmm O_2 (0,85 ccm $^{n}/_{10}$-$Na_2S_2O_3$).

Das bei der Autoxydation entstehende Hydroperoxyd wurde mit Titanschwefelsäure colorimetrisch, in einem parallelen Ansatz wurden $Cu^{II} + H_2O_2$ jodometrisch bestimmt, die Differenz entsprach dem gebildeten Cu^{II}.

Die Abstufung der Acidität drückt sich in den nachstehend angegebenen Zusammensetzungen aus.

Von jeder Reihe waren 10 Ansätze erforderlich. $T = 20^{0}$. Je 1 ccm der 0,08 n-CuCl-Lösung und Wasser auf Gesamtvolum von 20 ccm.

	I 10 $^{m}/_{1}$-Na-Acetat	II 9 Na-Acet. 1 m-Essigs.	III 2,5 Na-Acet. 7,5 Essigs.	IV 10 Essigs.	V 8 $^{n}/_{10}$-H_2SO_4	VI 10 $^{n}/_{4}$-H_2S
p_H	7,0	5,0	4,0	2,3	1,4	– 0,3

Digitized by Google

Die CuCl-Lösung wurde zu der von O_2 durchströmten Versuchslösung unmittelbar vor Beginn der Titration hinzugefügt, die dann jeweils innerhalb der vermerkten Zeiten vorgenommen wurde.

$a = Cu^{II} + H_2O_2$, $b = H_2O_2$, $c = Cu^{II}$.

Sek.	I			II			III		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	0,75	0,30	0,45	0,72	0,35	0,37	0,72	0,35	0,37
2	0,83	0,20	0,63	0,83	0,25	0,58	0,81	0,30	0,51
5	0,87	0,10	0,77	0,90	0,20	0,70	0,91	0,25	0,66
15	0,87	0,075	0,80	0,93	0,075	0,85	0,93	0,15	0,78
30	0,89	0,075	0,81	0,90	0,075	0,82	0,91	0,075	0,83

Sek.	IV			V			VI		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
1	0,70	0,35	0,35	0,71	0,35	0,36	0,75	0,35	0,40
2	0,80	0,30	0,50	0,87	0,30	0,57	0,80	0,30	0,50
5	0,91	0,25	0,66	0,90	0,25	0,65	0,82	0,20	0,62
15	0,93	0,15	0,78	0,90	0,10	0,80	0,80	0,10	0,70
30	0,91	0,10	0,81	0,87	0,075	0,80	0,80	0,075	0,72

Bemerkenswert ist die minimale Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit vom p_H. Ein geringer Unterschied macht sich insofern geltend, als in den stark sauren Lösungen V und VI der Sauerstoff am schnellsten verbraucht ist, nämlich nach 2 Sekunden. In den vier anderen Reihen wird der Endwert nach 5 Sekunden erreicht.

Wir schließen die Versuche der Oxydation von Cu^I mit Hydroperoxyd an.

Sek.	I	II	III	IV	V	VI
1	0,4	—	—	—	—	—
2	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
5	0,1	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
10	0,085	—	—	—	—	—
15	0,075	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3
30	0,075	0,1	0,15	0,17	0,25	0,25
60	0,075	0,075	0,10	0,15	0,2	0,2
120	0,075	0,075	0,10	0,15	0,15	0,15
180	0,075	0,075	0,10	0,15	0,15	0,15

Digitized by Google

Die verwendete H_2O_2-Lösung war genau $^n/_{10}$. Für jeden Versuch wurden davon 0,9 ccm, also ein geringer Überschuß (ber. 0,8 ccm) verwendet. Die H_2O_2-Bestimmung erfolgte wieder colorimetrisch. Die Ansätze waren im übrigen von gleicher Art, wie die mit O_2. $T = 20°$.

In neutraler Lösung (I) ist die erforderliche Menge an Hydroperoxyd nach 10 Sekunden verbraucht, in II, III und IV nach 60 Sekunden, in V und VI nach 3 Minuten. Hier vermindert sich also, im Gegensatz zu der Autoxydation, die Geschwindigkeit der Reaktion in der stark sauren Lösung.

Verwendet man die erhaltenen Werte zur Berechnung des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeiten von O_2 und H_2O_2, so kommt man zu nachstehenden Ergebnissen:

	I	II	III	IV	V	VI
$\frac{v\,O_2}{v\,H_2O_2}$	2	12	12	12	60	60

Einwertiges Kupfer wird also bei allen $H^{\cdot}$-Konzentrationen erheblich rascher von Sauerstoff oxydiert als von H_2O_2. Durch die ermittelten Verhältniswerte erklärt sich die Tatsache, daß bei der Autoxydation von Cu-(I)-Salz nur in saurer Lösung Hydroperoxyd nachgewiesen werden kann.

III. Die Autoxydation des Eisens.

Die Ansätze, in denen die Autoxydation von Fe^{II}-Salz bei verschiedenem p_H messend verfolgt wurde, waren für $p_H = 7$, 5, 4 genau dieselben wie beim Cu^I-Salz. Der Verlauf wurde nach bestimmten Zeiten jodometrisch bestimmt. Jeder Versuch enthielt in 20 ccm Gesamtlösung 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$-Lösung. In stärker saurer Lösung als $p_H = 4$ entspricht, erfolgt die O_2-Aufnahme so langsam, daß sie nicht mehr verfolgt werden konnte (vgl. dazu A. 464, 109 [1928]). Gleichlaufend mit den Reihen, in denen die Umsatzgeschwindigkeit von Fe^{II} mit Sauerstoff gemessen wurde, ging die Untersuchung der Reaktion mit Hydroperoxyd. 1 ccm $^n/_{10}$-H_2O_2-Lösung kam auf 1 ccm $^m/_{10}$-$FeSO_4$. Beide Lösungen waren scharf aufeinander eingestellt. Man arbeitete hier in der Gasphase von reinem Wasserstoff und erfaßte auch den Umsatz in stark saurer Lösung.

Um Raum zu sparen, werden die sechs Reihen der Versuche mit O_2 und abgestuftem p_H auf gemeinsamer Tabelle gebracht; ihnen folgen die entsprechenden mit Hydroperoxyd und die aus beiden errechneten Verhältniswerte.

Digitized by Google

Minuten	I ($p_H = 7$) $Fe^{III} = O_2$		Stunden	II ($p_H = 5$) $Fe^{III} = O_2$		III ($p_H = 4$) $Fe^{III} = O_2$	
1	0,49	275	$^1/_2$	0,25	140	—	—
$2^1/_2$	0,58	325	1	0,41	230	0,13	73
5	0,78	435	$1^1/_2$	0,49	275	—	—
10	0,83	465	2	0,52	290	—	—
15	0,84	470	3	0,58	325	0,22	123
30	0,82	460	6	0,58	325	0,25	140
—	—	—	10	—	—	0,31	175
—	—	—	13	—	—	0,37	207
—	—	—	20	—	—	0,39	218

Sek.	I ($p_H = 7$)	II (5)	III (4)	Zeit	IV ($p_H = 2,3$)	V (1,4)	VI (− 0,3)
1	0	0,2	0,5	5″	0,35	0,4	0,4
2	0	0,1	0,3	15″	0,2	0,2	0,2
3	0	0,06	—	30″	0,1	0,15	0,1
5	—	0,02	0,15	45″	0,05	—	—
7	—	0	—	1′	0,01	0,075	0,075
10	—	—	0,05	$1^1/_4$′	0	—	—
15	—	—	0,03	$1^1/_2$′	—	0,05	0,05
$22^1/_2$	—	—	0,01	2′	—	0,025	0,025
30	—	—	0	3′	—	0,01	0,02
—	—	—	—	4′	—	0	0,01
—	—	—	—	5′	—	—	0

$$\frac{v\,O_2}{v\,H_2O_2} < \frac{1}{600}\ \frac{1}{2000}\ \frac{1}{2800}.$$

Man sieht, die Geschwindigkeit, mit der Hydroperoxyd das zweiwertige Eisen oxydiert, ist unter allen Verhältnissen der Acidität unterhalb $p_H = 7$ außerordentlich viel größer als die der Autoxydation. In den zwei Fällen, in denen eine einigermaßen exakte Bestimmung möglich war, bei $p_H = 5$ und 4, wird bei gleicher Konzentration Fe^{II} durch H_2O_2 2—3000mal rascher oxydiert als durch O_2, im Neutralpunkt schätzungsweise 1000mal rascher. In den stärker sauren Lösungen IV—VI verläuft die Autoxydation so langsam, daß sie praktisch nicht mehr zu messen

Digitized by Google

ist. Man kann aber wohl sagen, daß das Verhältnis $\frac{v\,O_2}{v\,H_2O_2}$ noch weiter abnehmen wird.

Unter den damit genauer ermittelten Verhältnissen ist es ausgeschlossen, daß H_2O_2 als intermediäres Produkt bei der Autoxydation von Fe^{II}-Salz in einer für den Nachweis ausreichenden Konzentration auftreten kann.

Dagegen haben wir vor kurzem bei der Autoxydation von metallischem Eisen[1]) Hydroperoxyd als Zwischenprodukt nachgewiesen, und zwar bei $p_H = 7$ und > 7, nicht aber in schwach saurem Medium. Dies stimmt sehr gut mit den hier wiedergegebenen Messungen überein, die dem H_2O_2-Nachweis bei Gegenwart von Fe^{II} in der Nähe des Neutralpunktes noch die günstigsten, wenn auch hier experimentell nicht realisierbaren, Aussichten lassen.

Wir glauben, daß durch diese Feststellung die von uns vertretene Anschauung, nach der die durch Eisen beschleunigte Autoxydation eine echte, unter primärer Bildung von Hydroperoxyd verlaufende Dehydrierungsreaktion ist, von der als Einwand gegen sie erhobene Forderung befreit wird, jenes Zwischenprodukt der primären Hydrierung des molekularen Sauerstoffs, das Hydroperoxyd, müsse als solches nachzuweisen sein.

Zur Kenntnis der Sterine der Hefe;

von *Heinrich Wieland* und *Mitizo Asano.*

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingelaufen am 12. Juli 1929.)

Seitdem das Ergosterin der Hefe als Provitamin D eine so wichtige therapeutische Verwendung gefunden hat, ist die systematische Untersuchung der Hefesterine sehr erleichtert. Wir hatten Gelegenheit, in den Besitz größerer Mengen von Rückständen zu kommen, aus denen das Ergo-

[1]) A. **469**, 257 (1929).

Digitized by Google

sterin zum größten Teil bereits abgeschieden war. Es hatte den Anschein, als sei daraus ein noch unbekanntes Sterin ohne Schwierigkeit zu isolieren und dieser Umstand veranlaßte uns zu der gemeinsamen Untersuchung.

Vor nicht langer Zeit hat Ida Smedley-Maclean[1]) einen Begleiter des Ergosterins, das „*Zymosterin*", aus Hefe gewonnen, das von ihr für ein Isomeres des Ergosterins angesehen wird. Obwohl wir, mit Rücksicht auf die Entdeckerin der neuen Verbindung, uns nicht weiter mit diesem Sterin zu befassen beabsichtigen, haben uns doch die Trennungsoperationen, die wir durchführen mußten, genötigt, uns für seine Reindarstellung zu interessieren. Wir kommen zu der Auffassung, daß Zymosterin 2 Wasserstoffatome mehr enthält als Ergosterin, daß in ihm daher ein *doppelt ungesättigtes* Sterin $C_{27}H_{43}OH$ vorliegt.

Die Methode, die wir unserem Trennungsverfahren zugrunde legten, bestand in der fraktionierten Krystallisation der *Benzoylester*, in die wir das Steringemisch überführten. Es ist verhältnismäßig leicht, das am schwersten in den meist benutzten Lösungsmitteln Essigester und Aceton lösliche *Ergosterin-benzoat* von den übrigen Bestandteilen abzutrennen. Dabei gelang es, neben dem bekannten Ergosterin-benzoat eine wahrscheinlich damit isomere Substanz zu isolieren, die zwar fast den gleichen Schmelzpunkt, aber vollkommen verschiedene Krystallform und — was besonders wesentlich ist — verschiedene optische Drehung zeigt. Analoge Verhältnisse finden sich bei den durch alkalische Verseifung daraus entstehenden Sterinen: Geringfügige Differenz in den Schmelzpunkten, bedeutende Unterschiede in der Drehung. Die Farbreaktionen, die am Ende dieser Abhandlung zusammengestellt sind, sind für beide Sterine vollkommen gleich. Es liegen also wohl zwei isomere Ergosterine vor.

Das stark überwiegende Benzoat krystallisiert in langen weichen Nadeln und ist mit der bisher bekannten und beschriebenen Verbindung identisch. Das isomere Benzoat bildet total verschiedene Formen, glasklare, breite, dünne

---

[1]) Bioch. J. 22, 22 (1928).

Digitized by Google

Blättchen. Durch erneute Benzoylierung werden aus den beiden Sterinen die entsprechenden Benzoylester restlos zurückgebildet. Die angeführten Eigenschaften der beiden Sterine und Benzoate schließen es aus, daß ein Fall von (krystallographischer) Dimorphie vorliegt. Es ist so gut wie sicher, daß es sich um eine chemische Isomerie handelt, die entweder auf einen Unterschied in der räumlichen Konfiguration oder auf die Verlagerung einer Doppelbindung zurückzuführen ist. Allerdings müssen wir einschränkend bemerken, daß die bis jetzt vorliegenden Analysendaten die Formel eines doppelt ungesättigten Sterins für die als *Neosterin* bezeichnete Substanz nicht ausschließen.[1])

Im Maiheft des Journal of the Chem. Soc.[2]) berichten Heilbron, Sexton und Spring ebenfalls über Unterschiede in den Eigenschaften von Ergosterinpräparaten, die sie von zwei verschiedenen Darstellern bezogen hatten. Die hauptsächliche Differenz findet sich in dem Verhalten der beiden Isomeren bei der katalytischen Hydrierung. Indessen liegen die Drehungswerte näher beieinander als in unserem Fall, ferner wird das Acetat der höher drehenden Form zu dem andern Sterin verseift, während wir die isomeren Sterine aus ihren Benzoaten zurück gewinnen.

Die leichter löslichen Benzoate bestehen in der Hauptsache aus dem Benzoylester von *Zymosterin.* Durch eine sehr mühevolle Aufarbeitung, die weiter unten beschrieben wird, konnten daraus in geringer Menge zwei neue Sterinbenzoate abgetrennt werden, die sich zu den entsprechenden Sterinen verseifen ließen. Die beiden neuen Sterine sind rechtsdrehend, gehören der einfach ungesättigten Reihe an und scheinen dem Zymosterin nahezustehen. Mit dem

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Die Ergänzung unsrer Analysen während der Drucklegung macht sogar die Formel $C_{27}H_{44}O$ wahrscheinlicher als die des Ergosterins $C_{27}H_{43}O$. Damit wäre Neosterin ein Isomeres von Zymosterin, dem es aber viel weniger nahe steht als dem Ergosterin (siehe die Farbreaktionen auf S. 312). Wir halten es für möglich, daß Neosterin — nicht aber Zymosterin — sich konstitutionell vom Ergosterin nur durch das Fehlen einer für das Zustandekommen der Farbreaktionen nicht charakteristischen Doppelbindung unterscheidet.

[2]) Chem. Soc. 1929, S. 926.

Digitized by Google

(rechtsdrehenden) Antipoden des Cholesterins ist keines identisch. Das eine, das wir als *Ascosterin*[1]) bezeichnen, schmilzt bei 141—142°, seine spezifische Drehung beträgt + 45,0°. Das andere hat seinen Schmelzpunkt bei 161—163° und dreht + 42,1°. Wir nennen es *Faecosterin.*[2]) Vom Zymosterin sind die beiden neuen Sterine außer durch die angegebenen Konstanten scharf und eindeutig durch die Liebermann-Burchardsche Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure unterschieden. Die näheren Angaben folgen unten. Unter sich weisen sie weitgehende Übereinstimmung auf, so daß vielleicht zwischen ihnen ähnliche Beziehungen vorliegen, wie zwischen den beiden Ergosterinen, über die oben berichtet wurde.

Die nachstehende Tabelle enthält die Schmelzpunkte und Drehwerte der von uns untersuchten Sterine und ihrer Ester.

			Benzoat		Acetat	
	Schmelzp.	$[\alpha]_D$	Schmelzp.	$[\alpha]_D$	Schmelzp.	$[\alpha]_D$
Ergosterin .	160—161°	−133,1°	168—170°	− 71,5°		
Neosterin . .	164—165°	−105°	173—175°	− 50,6°	173—174°	—
Faecosterin .	161—163°	+42,1°	144—146°	+ 34,7°	159—161°	—
Ascosterin .	141—142°	+45°	130—131°	+ 37°	—	—
Zymosterin .	108—110°	+47,3°	126—128° (138° klar)	+ 36,4°	104—106°	+ 33,5°

Die Untersuchung wird von M. Asano fortgesetzt.

Benzoylierung der Roh-Sterine.

Als Ausgangsmaterial diente uns ein Steringemisch aus Mutterlaugen von der Darstellung des Ergosterins aus Hefe, aus dem dieses Sterin zum großen Teil abgetrennt war.[3]) Es hatte den sehr unscharfen Schmelzp. 135°.

Zur Benzoylierung wurden 150 g des Gemisches in 450 ccm reinen Pyridins gelöst, dann kühlte man in Eis

[1]) Von der Gruppenbezeichnung „Ascomyces" abgeleitet, wozu die Hefen gehören.

[2]) Von faex = Hefe.

[3]) Wir verdanken das Material der Firma C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh.

Digitized by Google

und ließ unter dauernder Kühlung 150 g Benzoylchlorid hinzutropfen. Nach 2 Stunden goß man auf Eis, saugte die krystalline Füllung ab, wusch gut mit Wasser, dann mit Alkohol und trocknete auf Ton. Erhalten wurden 170 g.

Fraktionierte Krystallisation der Benzoylsterine.

Das erhaltene Produkt wurde in 1,5 Liter siedenden Essigesters gelöst. Nach dem Erkalten waren 54 g Substanz abgeschieden, die bei 135° sinterte und bei 155° schmolz (Fraktion A). Das Filtrat, auf die Hälfte des Volumens eingedampft, ließ beim Erkalten eine zweite Fraktion von 50 g auskrystallisieren, die nach vorausgehendem Sintern von 110° ab bei 136° schmolz (Fraktion B). Fraktion A wurde nochmals aus Essigester umkrystallisiert und gab nach dem Erkalten 42 g nahezu reines *Ergosterin-benzoat.* Lange verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 155—163°. Fraktion B, ebenso behandelt, lieferte 17 g derselben Substanz vom gleichen Schmelzpunkt.

Die sämtlichen Mutterlaugen, die bei der Isolierung von Ergosterinbenzoat anfielen, wurden gemeinsam bis zur Hälfte eingeengt und zur Krystallisation stehen gelassen. Die nach einer Stunde abgeschiedene Krystallisation wurde abgesaugt, das Filtrat dampfte man weiter ein, saugte die in der Kälte auskrystallisierte Substanz wieder ab und wiederholte das Einengen des Filtrats, bis innerhalb 1 bis 2 Stunden keine Krystallisation mehr erfolgte. Die beschriebenen Operationen wurden am gleichen Tag ausgeführt. Man gewann im ganzen 34 g eines Produktes, das unscharf zwischen 110 und 136° schmolz (Fraktion C).

Die letzte Mutterlauge, die innerhalb der angegebenen Zeit klar geblieben war, dampfte man fast vollständig ein. Beim Stehen über Nacht schieden sich aus ihr 22 g schwerer, sandiger Krystalle ab, die mit einer kleinen Menge von Nadeln vermischt waren. Die abgesaugte Substanz wurde mit wenig Essigester gewaschen. Schmelzp. 90—110° (Fraktion D).

Aus Fraktion C wurden die Benzoate der beiden neuen

Digitized by Google

Sterine isoliert, aus D Zymosterin-benzoat. Wir beschreiben zuerst die Aufarbeitung von Fraktion D.

Zymosterin-benzoat und Zymosterin.

Fraktion D wurde in heißem Aceton in Lösung gebracht. Nach 24 Stunden hatte sich die Hauptmenge der Substanz in großen, harten, aber noch matten Tafeln abgeschieden, die an der Gefäßwand festhafteten. Ein in Nadeln krystallisiertes Benzoat schwamm in der Lösung; seine Abtrennung gelang leicht. Als man die Tafeln nochmals aus heißem Aceton umkrystallisierte, erhielt man sie — auch nach längerer Dauer der Krystallisation — teils in glänzenden, dicken Platten, teils in Form matter, zu Warzen gruppierter Nadeln. Beide Formen, die sich für die Schmelzpunktsbestimmung mechanisch voneinander trennen ließen, schmolzen bei 122—124° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 138° plötzlich klar wurde. Es liegen also offenbar dimorphe Modifikationen einer und derselben Substanz vor. Durch weiteres wiederholtes Umkrystallisieren gelangte man zu einem Präparat, das bei 126—128° trüb schmolz; bei 138° wurde die Schmelze vollkommen klar. Es liegt reines *Benzoyl-zymosterin* vor, das noch nicht beschrieben ist.

4,703, 4,134 mg Subst. (bei 80° i. V. zur Konstanz getrocknet): 14,380, 12,61 mg CO_2, 4,18, 3,68 mg H_2O.

$C_{34}H_{48}O_2\|^{=}$ (488)	Ber.	C 83,54	H 9,91
	Gef.	„ 83,39, 83,19	„ 9,95, 9,96.
$C_{34}H_{46}O_2\|^{\equiv}$ (486)	Ber.	C 83,89	H 9,53.

Spez. Drehung: 0,1085 g in 5 ccm Chloroform. 1-dm-Rohr. Abgelesener Winkel = + 0,79°.

$$[\alpha]_D^{23} = + 36{,}4°.$$

Benzoyl-zymosterin ist leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, etwas schwerer in Essigester, schwer löslich in kaltem Aceton und den beiden niederen Alkoholen.

Zymosterin. 4,5 g der reinsten Benzoylverbindung waren nach $^1/_2$-stündigem Kochen in 150 ccm 3-proc. alkoholischem Kali klar in Lösung gegangen. Nach dem Erkalten goß man die Lösung in Wasser, saugte die amorphe Abscheidung

Digitized by Google

ab und krystallisierte sie nach dem Trocknen zuerst aus Aceton, dann aus Methylalkohol um. Mehrere cm lange durchsichtige Lamellen vom Schmelzp. 108—110° (nach I. Smedley-Maclean[1]) 108—109°, nach Häussler und Brauchli[2]) 105—107°.

0,2090 g Subst. verloren, bei 80° i. V. getrocknet, 0,0096 g an Gewicht.

Ber. H_2O 4,47% Gef. 4,59%.

4,870 mg H_2O-freie Subst.: 15,03 mg CO_2, 5,11 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O$ (384)	Ber.	C 84,30	H 11,54
	Gef.	„ 84,17	„ 11,74
$C_{27}H_{42}O$ (382)	Ber.	„ 84,74	„ 11,07.

Spez. Drehung: 0,0919 g getrocknete Subst. in 5 ccm Chloroform. 1-dm-Rohr. Abgelesener Winkel = + 0,87°. $[\alpha]_D$ = + 47,3°.

(Nach I. Smedley-Maclean $[\alpha]_{Hg}$ = + 34,1°, nach Häussler u. Brauchli $[\alpha]_D$ = + 44,0°).

Zymosterin wurde durch Benzoylieren in Pyridin in sein Benzoylderivat zurückverwandelt, das, aus Aceton umkrystallisiert, in den charakteristischen harten, glasklaren Tafeln erschien, die bei 126—128° zu einer trüben, bei 138° sich klärenden Flüssigkeit schmolzen.

Acetyl-zymosterin. 0,5 g des reinen Sterins wurden in 5 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Dann goß man in Wasser, saugte die abgeschiedene Masse ab und krystallisierte aus Eisessig um. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 104—106°, der sich nach nochmaliger Krystallisation der Substanz aus Methanol nicht änderte (I. Smedley-Maclean gibt den Schmelzpunkt mit 115° an).

4,185, 4,590 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 12,51, 13,74 mg CO_2, 4,00, 4,50 mg H_2O.

$C_{29}H_{46}O_2$ (426)	Ber.	C 81,62	H 10,88
	Gef.	„ 81,53, 81,64	„ 10,70, 10,97
$C_{29}H_{44}O_2$ (424)	Ber.	„ 82,01	„ 10,45.

Spez. Drehung 0,0836 g Subst. in 5 ccm Chloroform. Abgelesener Winkel = + 0,56°. $[\alpha]_D^{24}$ = + 33,5°.

---

[1]) Biochem. Jl. 22, 22 (1928). [2]) Helv. 12, 189 (1929).

Digitized by Google

Faecosterin.

Die Hauptfraktion C, deren Isolierung oben angegeben ist und die die Benzoate von mittlerer Löslichkeit enthält, ist ein Gemisch, das neben dem Derivat des neuen Sterins noch Benzoyl-ergosterin, vielleicht auch Benzoyl-zymosterin enthält. Der sehr unscharfe Schmelzpunkt zwischen 110° und 136° deutet die zusammengesetzte Natur dieser Fraktion an.

Sie wurde zweimal nacheinander aus Aceton umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt von 126—138° (Sintern ab 118°) auf 128—138° (Sintern ab 123°) erhöht wurde. Mit Methyläthylketon als Lösungsmittel kam man auf 131—138° (Sintern ab 128°), weiter mit Essigester auf 134—136° (Sintern ab 131°). Indem man die eingeengte Mutterlauge aller Krystallisationen erneut krystallisieren ließ und die beschriebene Reinigung jeweils wiederholte, erhielt man schließlich 5 g an farblosen Nadeln, die teils bei 128—131°, teils bei 132—135° nicht scharf schmolzen.

0,0964 g eines Präparates vom Schmelzp. 129—133° in 5 ccm Chloroform drehte im 1-dm-Rohr um 0,49°. $[\alpha]_D^{23} = +25{,}4°$.

Das so vorgereinigte Präparat wurde vereinigt aus Dioxan umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 136—139° gesteigert wurde.

0,1054 g eines solchen Präparats in 5 ccm Chloroform drehte um 0,60°. $[\alpha]_D^{21} = +28{,}4°$.

Die breiten glasklaren dünnen Lamellen wurden noch einige Male aus Dioxan umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 144—146° scharf war und konstant blieb. Man erhielt so 0,3 g reines *Benzoyl-faecosterin.*

5,312 mg Subst. (Schmelzp. 137—139°, bei 80° i. V. getr.): 16,255 mg CO_2, 4,87 mg H_2O. — 5,216 mg Subst. (vom Schmelzp. 143—145°): 15,90 mg CO_2, 4,77 mg H_2O.

$C_{34}H_{50}O_2$ ⌈ (490)	Ber.	C 83,20	H 10,28
	Gef.	„ 83,46, 83,13	„ 10,26, 10,23
$C_{34}H_{48}O_2$ ⌈ (488)	Ber.	„ 83,54	„ 9,91.

Spez. Drehung. 0,1427 g Subst. vom Schmelzp. 141—144°, 5 ccm Chloroform. 1-dm-Rohr. Abgelesener Winkel + 1,01°. $[\alpha]_D^{20} = +35{,}4°$.

Digitized by Google

0,085 g Subst. vom Schmelzp. 143—145°, 5 ccm Chloroform. 1-dm-Rohr. Abgelesener Winkel + 0,59°. $[\alpha]_D^{25} = + 34,7°$.

Die Substanz ist in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, CCl_4, CS_2, in heißem Essigester und Dioxan leicht löslich, in Aceton schwer, in Methyl- und Äthylalkohol sehr schwer.

Faecosterin. 0,5 g der Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 143—145° wurde mit 20 ccm 3-proc. alkoholischem Kali 20 Minuten lang gekocht. Man erhielt aus Aceton lange breite Nadeln des neuen Sterins vom Schmelzp. 159 bis 162°. Bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Aceton wurde der scharfe Schmelzp. 161—163° erreicht. Eine Mischprobe mit Ergosterin (Schmelzp. 159—161°) schmolz um 10° tiefer.

4,463 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 13,690 mg CO_2, 4,78 mg H_2O

$C_{27}H_{46}O$ (386)	Ber.	C 83,86	H 12,00
	Gef.	„ 83,66	„ 11,99.
$C_{27}H_{44}O$ (384)	Ber.	„ 84,30	„ 11,54.

Spez. Drehung. 0,1152 g Subst., 5 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgeles. Winkel = + 0,97°. $[\alpha]_D^{25} = + 42,1°$.

Faecosterin ist leicht löslich in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform und Essigester, schwer in Aceton und in den Alkoholen.

Acetyl-faecosterin. 0,08 g des Sterins (Schmelzp. 158 bis 160°) wurde mit 5 ccm Essigsäureanhydrid $^3/_4$ Stunden lang gekocht. Man erhielt bei der üblichen Aufarbeitung und durch Umkrystallisation aus heißem Alkohol glänzende schuppenförmige Blättchen vom Schmelzp. 159—161°.

4,526 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 13,520 mg CO_2, 4,61 mg H_2O.

$C_{29}H_{48}O_2$ (428)	Ber.	C 81,24	H 11,30
	Gef.	„ 81,47	„ 11,40.
$C_{29}H_{46}O_2$ (426)	Ber.	„ 81,62	„ 10,88.

Wir glauben, daß die Analysen des Sterins und seiner beiden Ester mit großer Wahrscheinlichkeit dafür sprechen, daß Faecosterin *eine* Doppelbindung enthält, daß also in ihm ein rechtsdrehendes Isomeres des Cholesterins vorliegt.

Digitized by Google

Ascosterin.

Aus einer Aceton-Mutterlauge von Faecosterin-benzoat krystallisierten — wiederholt in drei verschiedenen Ansätzen — viereckige, glasklare dünne Blättchen aus, die ziemlich scharf bei 127—129° schmolzen. Als eine kleine Menge davon einige Tage unter wenig Aceton stehen gelassen wurde, waren die Blättchen in dicke glänzende Tafeln umgewandelt. Der Schmelzpunkt war der alte von 127—129° geblieben, es handelt sich also wohl um Dimorphie. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton wurde der Schmelzpunkt des ursprünglichen Präparates auf 130—131° gesteigert, aber nicht höher. Das Präparat scheint einheitlich zu sein. Eine Mischprobe mit Zymosterin-benzoat (Schmelzp. 126—127°) schmolz unscharf bei etwa 120°, eine solche mit Faecosterin-benzoat (Schmelzp. 143 bis 145°) jedoch bei etwa 136°.

3,968 mg Subst. (Schmelzp. 127—129°, bei 80° i. V. getr.): 12,13 mg CO_2, 3,58 mg H_2O.

$C_{34}H_{50}O_2$ (490)	Ber.	C 83,20	H 10,28
	Gef.	„ 83,37	„ 10,10.
$C_{34}H_{48}O_2$ (488)	Ber.	„ 83,54	„ 9,91.

Spez. Drehung. 0,1146 g Subst. (Schmelzp. 130—131°), 5 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgel. Winkel + 0,85°. $[\alpha]_D^{24} = + 37{,}0°$.

Ascosterin. Durch Verseifung des Benzoats in der beschriebenen Weise gewann man ein Sterin, das aus Methylalkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 141—142° auskrystallisierte.

4,207 mg Subst.: 12,92 mg CO_2, 4,48 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O$ (386)	Ber.	C 83,86	H 12,00
	Gef.	„ 83,76	„ 11,92.
$C_{27}H_{44}O$ (384)	Ber.	„ 84,30	„ 11,54.

Spez. Drehung. 0,0253 g Subst., 2 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgel. Winkel + 0,57°. $[\alpha]_D^{20} = + 45{,}0°$.

Ergosterin und Neosterin.

Die ersten Fraktionen A und B, von denen oben die Rede war, hatten beim Umkrystallisieren ein Benzoat-

Digitized by Google

gemisch vom Schmelzp. 155—163° geliefert. Dessen weitere Reinigung erfolgte durch erneute Umkrystallisation aus Essigester. Man gewann *Benzoyl-ergosterin* in den sehr charakteristischen seidigen, asbestähnlichen Nadeln, denen aber immer in geringer Menge deutlich wahrnehmbare Blättchen beigemengt waren. Mehrfache Krystallisation aus dem gleichen Lösungsmittel führte zu reinem Benzoyl-ergosterin; der Schmelzpunkt ging nicht über 168—170° hinauf. (Reindel, Walter und Rauch[1]) 163—165°; Bills und Honeywell[2]): Sintern bei 162°, Schmelzp. 168°).

4,307 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 13,28 mg CO_2, 3,74 mg H_2O.

$C_{34}H_{46}O_2$ (486) Ber. C 83,89 H 9,53
Gef. „ 84,09 „ 9,72.

Spez. Drehung. 0,1063 g Subst., 5 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgeles. Winkel = − 1,50°, $[\alpha]_D^{23} = -70{,}5°$.[3])

Das durch Verseifung aus dem Benzoat gewonnene *Ergosterin* krystallisierte aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 160—161°.

0,3975 g verloren i. V. bei 100° 0,0169 g an Gewicht.

Ber. $1H_2O$ 4,50 Gef. $1H_2O$ 4,25.

Spez. Drehung. 0,1243 g Subst. (H_2O-frei), 5 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgel. Winkel = − 3,31°. $[\alpha]_D^{20} = -133{,}1°$.[4])

Durch nochmalige Benzoylierung des Ergosterins erhielt man wieder das faserige Benzoat (Schmelzp. 168—170°).

0,1028 g in 5 ccm Chloroform drehte im 1 dm-Rohr um − 1,47°. $[\alpha]_D^{23} = -71{,}5°$.

Neosterin. Wurden die Essigester-Mutterlaugen von der Reindarstellung des Benzoyl-ergosterins auf die Hälfte eingeengt, so krystallisierten hauptsächlich die faserigen Nadeln, mit dünnen Blättern vermischt, aus. Das Filtrat von dieser Krystallisation führte nach weiterem Einengen zu einer Abscheidung, in der die Blättchen vorherrschten.

---

[1]) A. 452, 34 (1927). [2]) J. Biolog. Chem. 80, 22 (1928).

[3]) Bills u. Honeywell (a. a. O.) geben die Drehung wohl infolge eines Versehens zu − 177° an.

[4]) Windaus u. Bourgeaud fanden [A. 460, 235 (1928)] − 130°. Bills u. Honeywell − 132°.

Digitized by Google

Durch häufiges Umkrystallisieren wurden die noch vorhandenen Nadeln vollkommen zum Verschwinden gebracht. Man gewann, ohne daß der Schmelzpunkt über 173—175° gesteigert werden konnte, durchaus einheitliche farblose Blättchen. Im Gemisch mit Benzoyl-ergosterin vom Schmelzpunkt 168—170° schmolz die Substanz bei 171—173°, also ohne Depression.

4,256, 4,422 mg Subst. (bei 100° i. V. getr.): 12,99, 13,51 mg CO_2, 3,72, 3,86 mg H_2O.

$C_{34}H_{48}O_2$ (488)	Ber.	C 83,54	H 9,91.
	Gef.	„ 83,24, 83,32	„ 9,78, 9,77
$C_{34}H_{46}O_2$ (486)	Ber.	C 83,89	H 9,53.

Spez. Drehung. 0,1254 g Subst., 5 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgel. Winkel = − 1,27°. $[\alpha]_D^{24} = -50{,}6°$.

Das durch Verseifung mit alkoh. Kali dargestellte *Sterin* ergab, aus Aceton umkrystallisiert, breite farblose Nadeln vom Schmelzp. 164—165°.[1]) Das Gemisch mit Ergosterin schmolz ohne Depression bei 161—162°.

2,780 mg Subst. (bei 80° i. V. getr.): 8,56 mg CO_2, 2,90 mg H_2O. — 4,764 mg verloren bei 100° i. V. 0,197 mg. — 4,567 mg Subst.: 14,08 mg CO_2, 4,60 mg H_2O.

Ber. $1H_2O$ 4,50 Gef. $1H_2O$ 4,14%.

$C_{27}H_{42}O$ (382)	Ber.	C 84,74	H 11,07
	Gef.	„ 83,98, 84,08	„ 11,67, 11,19
$C_{27}H_{44}O$ (384)	Ber.	C 84,30	H 11,54.

Spez. Drehung. 0,1028 g Subst., 5 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Abgeles. Winkel = − 2,16°. $[\alpha]_D^{24} = -105°$.

Wurde Neosterin nochmals benzoyliert, so erhielt man ohne jede Beimischung von Nadeln das in Blättchen krystallisierte Benzoat zurück. Schmelzp. 172—174°. Diese Reaktion wurde mit verschiedenen Präparaten mehrmals ausgeführt. Die spez. Drehung war die gleiche wie zuvor.

0,0943 g drehten um − 0,95°. $[\alpha]_D^{24} = -50{,}4°$.

Acetyl-neosterin. Dargestellt durch Kochen des Sterins mit Essigsäureanhydrid. Aus Aceton breite dünne Blätter vom Schmelzp. 173—174°.

[1]) Die Schmelze im offenen Röhrchen ist viel heller als die vom Ergosterin.

Digitized by Google

3,910 mg Subst. (i. V. bei 100° getr.): 11,77 mg CO_2, 3,83 mg H_2O.

$C_{29}H_{46}O_2$ (426)	Ber.	C 81,62	H 10,88
	Gef.	„ 82,10	„ 10,96.
$C_{29}H_{44}O_2$ (424)	Ber.	„ 82,01	„ 10,45.

Die Farbreaktionen der untersuchten Sterine und ihrer Benzoate.

1. *Salkowski sche Reaktion* (Chloroform und Schwefelsäure).

	Chloroform	Schwefelsäure	Benzoate	
			Chloroform	Schwefelsäure
Ergosterin . .	farblos	rubinrot	farblos	gelbgrün, dann gelb, grüne Fluorescenz
Neosterin . .	„	„	„	gelbgrün, dann gelb, grüne Fluorescenz
Faecosterin .	„	orangegelb	„	citronengelb
Ascosterin . .	„	„	„	„
Zymosterin .	„	„	erst farblos, allmählich gelb, dann purpurrot	„

Die gleichen Färbungen treten auch beim Lösen der Substanzen in konz. H_2SO_4 auf.

2. *Reaktion von Tortelli-Joffe.*[1])

Je etwa 1 mg Subst. in 1 ccm Chloroform gelöst, dazu einige Tropfen Eisessig und dann 1 Tropfen 10-proc. Bromlösung in Chloroform.

Ergosterin, gelblich grün, dann dunkelgrün,
Neosterin, „ „ „ „
Faecosterin, hellgrün, dann grün,
Ascosterin, „ „ „
Zymosterin, hellgelb, dann hellgrün.

Die Färbungen der Benzoate sind die gleichen.

3. *Reaktion von Liebermann-Burchard.*

Man suspendierte jeweils etwa $^1/_2$ mg Subst. in 1 ccm Essigsäureanhydrid und fügte dazu die kalte Lösung von 2 Tropfen konz. H_2SO_4 in 0,5 ccm Essigsäure-anhydrid. Die Sterine und ihre Benzoylverbindungen verhalten sich gleich.

---

[1]) Ch. Z. 39, 14 (1915).

Digitized by Google

Ergosterin: rot, rasch carmin, dann über blau nach grün,
Neosterin: ebenso,
Faecosterin: schwach rot, dann intensiv blau, langsam nach grasgrün,
Ascosterin: ebenso,
Zymosterin: rot, dann kurz blau, rasch nach rein grün.

Die grüne Endfarbe von Faeco- und Zymosterin nach 5 Minuten und die Geschwindigkeit ihres Eintretens sind sehr deutlich verschieden.

4. *Reaktion von O. Rosenheim.*[1]) Mit Trichloressigsäure.

Die Sterine und ihre Benzoylverbindungen verhalten sich gleich.

Ergosterin: rosenrot, allmählich blau,
Neosterin: ebenso,
Faecosterin: farblos,
Ascosterin: farblos,
Zymosterin: farblos.

Ergosterin–Neosterin sowie Faecosterin–Ascosterin sind durch keine der angeführten Farbreaktionen voneinander zu unterscheiden. Während bei 2., 3. und 4. die freien Sterine und ihre Benzoesäureester sich vollkommen gleich verhalten, offenbar also das Doppelbindungssystem an der Bildung der Farbstoffe allein beteiligt ist, wirkt konz. H_2SO_4 nach 1. auf die beiden Gruppen in verschiedener Weise ein. Die freie OH-Gruppe bildet wohl gleichzeitig mit den Doppelbindungen den Angriffspunkt für das Reagens. Vielleicht tritt dabei H_2O-Abspaltung ein.

[1]) Biochem. Jl. **23**, 48 (1929).

(Abgeschlossen am 10. August 1929).

Digitized by Google